STATE UNIV., COLUMBUS, O.
POSTAGE WILL BE SENT
Chemical
OHIO STATE UNIV.

Izvest. Akad. Nauk,

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 2

МАРТ-АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1953

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М. М. ДУБИНИН (редактор), *А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ* (зам. редактора), *В. Н. КОНДРАТЬЕВ*, *И. Н. НАЗАРОВ* (зам. редактора), *А. Н. НЕСМЕЯНОВ*, *К. Т. ПОРОШИН* (секретарь), *И. И. ЧЕРНЯЕВ*

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 31
Отделение химических наук

ОТ ЦЕНТРАЛЬНОГО КОМИТЕТА КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ СОВЕТСКОГО СОЮЗА, СОВЕТА МИНИСТРОВ СОЮЗА ССР И ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР

Ко всем членам партии,
ко всем трудящимся Советского Союза.

Дорогие товарищи и друзья!

Центральный Комитет Коммунистической партии Советского Союза, Совет Министров СССР и Президиум Верховного Совета СССР с чувством великой скорби извещают партию и всех трудящихся Советского Союза, что 5 марта в 9 час. 50 минут вечера после тяжелой болезни скончался Председатель Совета Министров Союза ССР и Секретарь Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза Иосиф Виссарионович СТАЛИН.

Перестало биться сердце соратника и гениального продолжателя дела Ленина, мудрого вождя и учителя Коммунистической партии и советского народа — Иосифа Виссарионовича СТАЛИНА.

Имя СТАЛИНА — бесконечно дорого для нашей партии, для советского народа, для трудящихся всего мира. Вместе с Лениным товарищ СТАЛИН создал могучую партию коммунистов, воспитал и закалил ее; вместе с Лениным товарищ СТАЛИН был вдохновителем и вождем Великой Октябрьской социалистической революции, основателем первого в мире социалистического государства. Продолжая бессмертное дело Ленина, товарищ СТАЛИН привел советский народ к всемирно-исторической победе социализма в нашей стране. Товарищ СТАЛИН привел нашу страну к победе над фашизмом

во второй мировой войне, что коренным образом изменило всю международную обстановку. Товарищ СТАЛИН вооружил партию и весь народ великой и ясной программой строительства коммунизма в СССР.

Смерть товарища СТАЛИНА, отдавшего всю свою жизнь беззаветному служению великому делу коммунизма, является тягчайшей утратой для партии, трудящихся Советской страны и всего мира.

Весть о кончине товарища СТАЛИНА глубокой болью отзовется в сердцах рабочих, колхозников, интеллигентов и всех трудящихся нашей Родины, в сердцах воинов нашей доблестной Армии и Военно-Морского Флота, в сердцах миллионов трудящихся во всех странах мира.

В эти скорбные дни все народы нашей страны еще теснее сплачиваются в великой братской семье под испытанным руководством Коммунистической партии, созданной и воспитанной Лениным и Сталиным.

Советский народ питает безраздельное доверие и проникнут горячей любовью к своей родной Коммунистической партии, так как он знает, что высшим законом всей деятельности партии является служение интересам народа.

Рабочие, колхозники, советские интеллигенты, все трудящиеся нашей страны неуклонно следуют политике, выработанной нашей партией, отвечающей жизненным интересам трудящихся, направленной на дальнейшее усиление могущества нашей социалистической Родины. Правильность этой политики Коммунистической партии проверена десятилетиями борьбы, она привела трудящихся Советской страны к историческим победам социализма. Вдохновляемые этой политикой народы Советского Союза под руководством партии уверенно идут вперед к новым успехам коммунистического строительства в нашей стране.

Трудящиеся нашей страны знают, что дальнейшее улучшение материального благосостояния всех слоев населения — рабочих, колхозников, интеллигентов, максимальное удовлетворение постоянно растущих материальных и культурных потребностей всего общества всегда являлось и является предметом особой заботы Коммунистической партии и Советского Правительства.

Советский народ знает, что обороноспособность и могущество Советского государства растут и крепнут, что партия всемерно укрепляет Советскую Армию, Военно-Морской Флот и органы разведки с тем, чтобы постоянно повышать нашу готовность к сокрушительному отпору любому агрессору.

Внешней политикой Коммунистической партии и Правительства Советского Союза являлась и является незыблемая политика сохранения и упрочения мира, борьбы против подготовки и развязывания новой войны, политика международного сотрудничества и развития деловых связей со всеми странами.

Народы Советского Союза, верные знамени пролетарского интернационализма, укрепляют и развивают братскую дружбу с великим китайским народом, с трудящимися всех стран народной демократии, дружественные связи с трудящимися капиталистических и колониальных стран, борющимися за дело мира, демократии и социализма.

Дорогие товарищи и друзья!

Великой направляющей, руководящей силой советского народа в борьбе за построение коммунизма является наша Коммунистическая партия. Стальное единство и монолитная сплоченность рядов партии — главное условие ее силы и могущества. Наша задача — как зеницу ока хранить единство партии, воспитывать коммунистов как активных политических бойцов за проведение в жизнь политики и решений партии, еще более укреплять связи партии со всеми трудящимися, с рабочими, колхозниками, интеллигенцией, ибо в этой неразрывной связи с народом — сила и непобедимость нашей партии.

Партия видит одну из своих важнейших задач в том, чтобы воспитывать коммунистов и всех трудящихся в духе высокой политической бдительности, в духе непримиримости и твердости в борьбе с внутренними и внешними врагами.

Центральный Комитет Коммунистической партии Советского Союза, Совет Министров Союза ССР и Президиум Верховного Совета СССР, обращаясь в эти скорбные дни к партии и народу, выражают твердую уверенность в том, что партия и все трудящиеся нашей Родины еще теснее сплотятся вокруг Центрального Комитета и Советского Правительства, мобилизуют все свои силы и творче-

скую энергию на великое дело построения коммунизма в нашей стране.

Бессмертное имя СТАЛИНА всегда будет жить в сердцах советского народа и всего прогрессивного человечества.

Да здравствует великое, всепобеждающее учение Маркса — Энгельса — Ленина — Сталина!

Да здравствует наша могучая социалистическая Родина!

Да здравствует наш героический советский народ!

Да здравствует великая Коммунистическая партия Советского Союза!

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ КОММУНИСТИЧЕСКОЙ ПАРТИИ СОВЕТСКОГО СОЮЗА	СОВЕТ МИНИСТРОВ СОЮЗА ССР	ПРЕЗИДИУМ ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СОЮЗА ССР

5 марта 1953 года



ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. И. ЧЕРНЯЕВ

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С точки зрения химика, занимающегося исследованием комплексных соединений и, тем самым, привыкшего оперировать понятием центрального атома, различие в свойствах обычных структурных изомеров является совершенно естественным следствием из общих химических представлений о несомненной и обязательной зависимости свойств веществ от его состава. Если взять любой пример изомерии, хотя бы изомерию бутан—изобутан, то в сущности у этих изомеров нет ни одного атома углерода с одинаковым составом их внутренней сферы.

Для примера рассмотрим второй атом углерода в молекуле бутана $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ и сравним состав его внутренней сферы с внутренней сферой второго атома углерода молекулы изобутана,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH - CH_3$$

Очевидно, что в бутане состав внутренней сферы будет: метил, метилен и два атома водорода, а в изобутане: три метила и водород. Поэтому для данного случая совершенно безразлично, из чего исходить при объяснении разницы в химических реакциях изомеров: из понятия центрального атома или из представления о различии молекулы в целом. Различие в химических свойствах получится независимо от приема рассмотрения строения молекулы. Поэтому разница в химическом поведении обоих изомеров вовсе не является поразительной, а, наоборот, она кажется меньше, чем следовало бы, так как во всей молекуле бутана нельзя найти атомов углерода с составом внутренней сферы, одинаковым с любым атомом углерода молекулы изобутана. Эта равноценность подхода с точки зрения состава внутренней сферы центрального атома и обычного приема органиков—определения разветвленности цепи и расположения связей — совершенно естественна, так как по существу учение о строении комплексных соединений есть развитие той же теории строения Бутлерова. Однако принятие зависимости разного поведения изомеров только от состава внутренней сферы отодвигает на второй план возможность объяснения этой разницы в поведении, исходя из влияния атомов, составляющих молекулу, друг на друга, так как для объяснения разного поведения изомеров может оказаться, что вполне достаточной причиной является эта разность состава внутренней сферы.

Если взять аналогичный случай из области комплексных соединений, то совершенно очевидно, что следующие два изомера:

$$[(NH_3)_3ClPt]\,[PtNH_3Cl_3] \text{ и } [Pt\,(NH_3)_4]\,[PtCl_4]$$

будут сильно разниться по своему химическому поведению, совершенно вне зависимости от наличия или отсутствия какого-либо взаимного влияния атомов, входящих во внутреннюю сферу комплекса. Достаточной причиной их разного поведения является уже одно то обстоятельство,

что первая соль диссоциирует на два однозарядных иона, а вторая — на два двухзарядных, а это — разница такого же порядка, как различие между соединениями углерода, имеющими двойную связь, и предельными. С другой стороны, различие свойств может все-таки зависеть у рассмотренных нами изомеров от различного пространственного расположения атомов в молекуле, которое для изомеров углерода дает разное разветвление цепей, а для комплексных соединений — разное пространственное расположение связей с центральным атомом платины.

Разграничить, какая доля различий в свойствах этих изомеров зависит от разницы в составе, а какая — от разного пространственного расположения, пока нет никакой возможности и единственным путем к подходу для этого разграничения является изучение различия в свойствах геометрических изомеров. В этом случае изомерии вся разница в свойствах должна зависеть от чисто пространственных причин. Между прочим, для многих свойств эта разница не так уж велика, что на первый взгляд позволяет сравнить в этом отношении геометрические изомеры с оптически-деятельными антиподами, отличающимися друг от друга только знаком вращения. Причина отсутствия различия в свойствах у стереоизомеров ясна: при процессе превращения одного стереоизомера в другой не затрачивается никакой работы, а следовательно, запас энергии у стереоизомеров одинаков.

Оказалось, что разница в запасе энергии у геометрических изомеров диаминов двухвалентной платины, простейшего и раньше всего открытого случая геометрической изомерии, равен примерно 3 ккал на моль (по определениям В. А. Палкина). Эту энергию можно считать теплотой превращения одного изомера в другой, причем знак теплового эффекта соответствует требованиям электростатики. Три калории выделяются при переходе цис-диамина в транс-диамин. Как видно из чертежа,

$$\left|\begin{matrix} NH_3 & & \overline{Cl} \\ & Pt & \\ NH_3 & & \overline{Cl} \end{matrix}\right| \qquad \left|\begin{matrix} \overline{Cl} & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & \overline{Cl} \end{matrix}\right|$$

этот переход сопровождается удалением отрицательных зарядов друг от друга, которое, естественно, дает выделение энергии. Кривые нагревания цис- и трансизомеров точно так же подтверждают бо́льшую термическую устойчивость транс-изомера: разложение его начинается на 50° выше, чем цис-изомера. Окраска изомеров, довольно различная для изомеров кобальта, для платины не так сильно разнится, чаще всего появляется лишь несколько более светлый оттенок у транс-солей. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов показывают различие, не очень значительное по характеру спектра, но закономерное по сдвигу кривых поглощения (А. В. Бабаева).

Дипольные моменты дают значительную разницу, всегда соответствующую принятому строению, т. е. цис-изомеры имеют бо́льший дипольный момент, чем транс. Диэлектрическая постоянная дает также разницу, не очень большую. Показатели преломления также разнятся не очень сильно, но эта разница может быть использована для определения конфигурации. Структуры кристаллов, определенные рентгенографически, подтверждая для геометрических изомеров различие в расположении внутрисферных заместителей, особой разницы в расстояниях их от центрального атома не обнаруживают. Точки плавления различны, но разницы не так уж велики: это не сотни, а максимум десяток-другой градусов. Довольно значительная разница в растворимости (обычно транс-соединение растворимо хуже, чем цис-соединение) зависит от того, что при процессе растворения происходит химическая реакция, а при химических превращениях геометрических изомеров разница делается ощутимой, так как у геометри-

ческих изомеров платины есть свойство, которое позволяет чрезвычайно легко отличать их друг от друга, Таким свойством является различная для изомеров скорость химических реакций замещения во внутренней сфере и вытекающее отсюда различие в типе химического превращения.

Приведу несколько примеров: как было показано Курнаковым 60 лет назад, тиомочевина, действуя на цис-дихлордиамины, дает тетратиомочевинное производное по уравнению:

$$(NH_3Cl)_2Pt + 4Thio \rightarrow (Thio)_4PtCl_2 + 2NH_3,$$

а при действии на транс-дихлордиамины дает смешанное транс-производное по уравнению:

$$(NH_3)_2Cl_2Pt + 2Thio \rightarrow (NH_3)_2(Thio)_2PtCl_2.$$

В первом случае происходит вытеснение аммиака тиомочевиной, а во втором—не происходит. (Сходным образом реагируют с диаминами тиосульфаты и сульфиты.) Нитродиамины обнаруживают такую же разницу при реакции с аминами, так, цис-динитродиамин, реагируя с пиридином, замещает свой аммиак по уравнению:

$$(NH_3NO_2)_2Pt + 2Py \rightarrow (PyNO_2)_2Pt + 2NH_3.$$

Транс-диамин, как видно из уравнения,

$$(NH_3)_2(NO_2)_2Pt + Py \rightarrow (NH_3)_2PyNO_2PtNO_2,$$

присоединяет пиридин, переходя в триамин. Здесь в результате реакции также получаются соединения совершенно разных типов. Замечательно, что то же самое происходит и с четырехвалентной платиной, причем не только при реакциях замещения, но и при реакциях восстановления в двухвалентную. Так, например транс-дихлортетрамины восстанавливаются по уравнению:

$$Cl_2 + 2H \rightarrow (NH_3)_4PtCl_2 + 2HCl$$

а цис-дихлортетрамины — по уравнению:

$$Cl_2 + 2H \rightarrow (NH_3)_3ClPtCl + HCl + NH_4Cl$$

Как видно из чертежа, в первом случае получаются тетрамины двухвалентной платины, а во втором — триамины. В этом случае мы наблюдаем опять разный тип реакций в зависимости от геометрического строения внутренней сферы. Приведу еще один пример различия в реакциях изомеров, найденный гораздо раньше предыдущих Иергенсеном, который, изучая действие соляной кислоты на изомерные тетрамины, установил: а) цис-тетрамины дают при этой реакции только один продукт — смешанный транс-диамин по уравнению:

$$(NH_3Py)_2PtCl_2 + 2HCl \rightarrow NH_4Cl + PyHCl + NH_3PyCl_2Pt;$$

б) транс-тетрамины дают два соединения, различных по составу, согласно уравнениям:

$$(NH_3)_2(Py)_2PtCl_2 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + Py_2Cl_2Pt; \quad (1)$$

$$(NH_3)_2Py_2PtCl_2 + 2HCl \rightarrow 2PyHCl + (NH_3)_2Cl_2Pt. \quad (2)$$

Все приведенные мною примеры не случайны и являются типичными для целых классов соединений одинакового геометрического строения, но разного состава, а следовательно, характерными не для молекулы или иона, вступающего в реакцию, а для внутренней сферы реагирующего комплексного соединения. А это значит, что этой разницей можно воспользоваться для уточнения химического строения внутренней сферы. Кроме того, это различие в реакциях вовсе не исчерпывается их результатом, но и самый процесс реагирования часто различается не меньше, чем состав получающихся соединений. Замечательно, что эта значительная разница в химическом поведении изомеров первоначально истолковывалась как следствие их разного химического строения, принимавшегося тогда совершенно подобным строению соединений углерода.

Уже после возникновения координационной теории Вернера наблюдалось стремление дополнить описание свойств геометрических изомеров с позиций этой теории элементами реакционной способности, тем или иным способом используя приемы, вытекающие из теории строения, применяемой в органической химии. Причиной этому стремлению было убеждение, что столь существенную разницу в химическом поведении нельзя передать, используя только пространственные различия в расположении атомов у геометрических изомеров.

Излагать попытки приложения структурных представлений, полностью отрицающих самую возможность геометрической изомерии, вообще излишне. Следует остановиться на имеющих интерес в этом смысле представлениях Курнакова, который считал, что геометрическая изомерия, возможно, сочетается со структурной путем образования связи галоген — азот, сосуществующей со связью галоген—металл. Схематически, с этой точки зрения, состояние галогена в цис-соединениях будет представлено, как

$$N{-}Cl{-}Pt, \text{ а в транс-соединениях, как } N{-}\underset{}{\overset{\displaystyle N \atop |}{Cl}}{-}Pt.$$

К этому выводу Курнаков пришел на основании исследования физических свойств комплексных соединений. Однако химические свойства, показывающие уменьшение прочности связи у транс-соединений, противоречат этому предположению, так как образование связей с двумя азотами у транс-соединений должно было упрочнить связь платина—хлор. Кроме того, возможность показать возрастание подвижности галогенов в транс-положении друг к другу путем изменения формул строения или, вернее, особым расположением единиц валентности мало вероятна. Это ясно из следующих соображений: при изменении температуры или свойств растворителя, осуществляемых непрерывным путем, подвижность галогенов будет меняться тоже непрерывно, но, разумеется, передать непрерывность этих изменений путем какого-то изменения раздельных единиц валентности явно невозможно.

Если бы точка зрения Курнакова была верна, то тогда разница свойств геометрических изомеров оказалась бы зависящей не только от пространственного расположения атомов, их составляющих, но и от разницы в составе внутренних сфер атомов, входящих в связь с центральным атомом. Ясно, что у хлоров, находящихся в цис- и транс-положениях, состав внутренней сферы совершенно различен: в одном случае во внутренней сфере находятся два азота и платина, а в другом — один азот, хлор и платина. Таким образом, различен даже тип соединения. Поэтому следует исключить возможность непосредственного влияния внешнесферных заместителей друг на друга, так как это непосредственное влияние выразится наличием валентной связи, если его перевести на язык теории строения.

Однако ограниченность числа валентных единиц остается справедливой и для химии комплексных соединений. Поэтому, если признавать правильность теории строения, то следует вопрос о взаимном влиянии

атомов, не связанных непосредственно друг с другом, передавать в каких-то терминах, отличных от единиц валентности, приспособленных для выражения изменения атомов, вступающих в прямую связь друг с другом. Следовательно, если мы хотим как-то выразить взимное влияние двух хлоров в хлороплатинате аммония или двух водородов в углеводородах, то для изображения этого процесса мы всегда должны привлекать центральный атом в качестве передатчика этого влияния. Другими словами: если для выражения связи (формально) требуется как-то изобразить взаимодействие двух атомов, то для выражения взаимного влияния атомов нужно применить рассмотрение задачи о трех телах. Значит, задача выражения взаимного влияния в самом простейшем случае сложнее задачи о связи примерно во столько раз, во сколько задача о трех телах сложнее задачи о двух телах. Следовательно, нет ничего удивительного и ничего противоречащего принципам теории строения в том, что взаимное влияние происходит через центральный атом.

Это взаимное влияние, при условии допущения его распространения только в транс-направлении, вполне достаточно для объяснения той разницы в химическом поведении геометрических изомеров, примеры которой я приводил выше. Кроме направления, этому взаимному влиянию нужно приписать всегда и однозначность, заключающуюся в ослаблении транс-связи или, что то же самое, в увеличении подвижности транс-заместителя независимо от его химического характера. Это «транс-влияние» не исключает возможности цис-влияния, но только при одном условии, чтобы и «цис-влияние», естественно имеющее обратный знак по сравнению с транс-влиянием, т. е. уменьшающее подвижность внутрисферных заместителей, совершалось также через центральный атом. Я не буду приводить других примеров проявления транс-влияния при реакциях замещения у комплексных соединения платины, они недавно были собраны мной в статье по случаю дискуссии о закономерности транс-влияния. Не буду также касаться случаев реагирования комплексных соединений, не вполне объяснимых с точки зрения транс-влияния, также перечисленных в вышеуказанной статье, они немногочисленны и еще не исследованы до конца. Во всяком случае, явление транс-влияния может служить основой для дальнейших изысканий в химии комплексных соединений, а поэтому далеко не безразлично теоретическое обоснование этого явления и определение области его распространения на другие элементы, кроме платины.

Вероятнее всего, что оно является следствием каких-то очень общих свойств атома, может быть пока еще не доступных нашему точному исследованию. Попытку свести это явление транс-влияния на следствие резонансных построений, сделанных в свое время Сыркиным, следует отвергнуть. Сыркин не смог распространить свои «объяснения» на четырехвалентную платину и на другие элементы с октаэдрической конфигурацией. По этой причине американские обозреватели Квальяно и Шуберт также ограничились обзором только соединений двухвалентной платины, т. е. дали неполное освещение вопроса. Между тем, в области химии четырехвалентной платины и кобальта транс-влияние проявляется не менее резко, чем в двухвалентной платине, т. е. октаэдрическая конфигурация в этом отношении принципиально вовсе не отличается от квадратной и для четырехвалентной платины следствие из принципа транс-влияния, как правило, оправдывается на опыте.

Одной из задач исследования комплексных соединений является осуществление на опыте случаев геометрической изомерии у возможно большего числа элементов, дающих комплексные соединения. Вероятно, отсутствие возможных по теории геометрических изомеров у очень многих элементов вызвано просто недостаточной изученностью химии этих элементов и слишком примитивной методикой синтеза, применяемой до сих пор в неорганической химии. Другая общая задача проблемы транс-влияния это подход к объяснению факта столь мало выраженной разницы в физических

свойствах изомеров по сравнению с громадной разницей в их химическом поведении, противоречащем, кстати сказать, обычным электростатическим концепциям. Получается парадоксальное явление, как будто причина, вызывающая повышение скоростей реакции в транс-положении, есть фактор, более сильный, чем электрические поля в молекуле, но проявление этого транс-влияния в молекуле, не реагирующей, как-то чрезвычайно мало сказывается на ее физических свойствах. Даже ничтожно малое проявление транс-влияния у молекулы в твердом состоянии имеет принципиальное значение, так как при отсутствии этого проявления можно мыслить эффект транс-влияния, как нечто возникающее в самый момент реакции во внутренней сфере и отсутствующее в покоящейся молекуле.

Работы, предпринятые под влиянием идеи транс-влияния, исходили из положения об элементарности этого явления, т. е. принималось что, например, порядок расположения заместителей по величине их транс-влияния не зависит от природы центрального атома, а также не зависит от химической функции заместителя, вступающего во внутреннюю сферу, а тем более от природы цис-аддендов. В сущности, однако, никто всерьез не анализировал, насколько перечисленные мною обстоятельства доказывают элементарность процессов внутрисферных реакций, при которых обнаруживается транс-влияние.

Следовало бы предпринять систематическое исследование поведения комплексных соединений, образованных разными центральными атомами в разных растворителях, чтобы выяснить значение среды для проявления транс-влияния. Известно, что химическая природа растворителя может менять скорости реакций на много порядков (Меншуткин). Спрашивается, будет ли это изменение скоростей, весьма вероятное и для комплексных соединений, различным для цис- и транс-замещения? Возможны ли явления перехода цис-закономерностей в транс-закономерности или возникновения смеси из геометрических изомеров только при перемене растворителя? Правда, доказано на опыте, что возникновение определенного геометрического изомера не зависит от транс-влияния группы, вступающей во внутреннюю сферу, а только от заместителей, уже связанных с центральным атомом. Принимая во внимание этот факт, трудно ожидать определяющей роли растворителя при возникновении геометрической изомерии, но все-таки очень желательны опыты и в этом направлении.

Настоятельно требуется найти безупречные методы определения состояния атомов в молекуле комплексного соединения для определения характера связей, образующих комплексную молекулу. При современном состоянии вопроса вообще нельзя ставить каких-либо опытов (с надеждой на успех), исходя из представления об определенном типе связи, между тем как вопрос об избирательном характере связей в комплексном соединении нуждается в каком-то разрешении. Я имею в виду нахождение хотя бы приблизительного способа определения прочности связей центрального атома с любым заместитетелем, исходя, например, из прочности связи этого атома с кислородом. Интересно, что транс-влияние дает некоторое представление об изменении прочности связей, но вывести из транс-влияния абсолютную величину прочности связи — вовсе не такая простая задача. Очень возможно, что к решению этой задачи можно приблизиться путем нахождения количественной характеристики транс-влияния, выраженной в каких-то условных единицах.

В текущую пятилетку намечен довольно обширный план исследования, имеющий целью предпринять работы по количественному определению величины транс-влияния. Кроме получения данных по скоростям замещения во внутренней сфере, будут разрабатываться и другие способы измерения транс-влияния, преимущественно путем определения физических свойств геометрических изомеров. Одним из важнейших методов, пригодных для точного измерения, является исследо-

вание кристаллических структур комплексных соединений. Путем точного определения межатомных расстояний есть вероятность найти зависимость величины транс-влияния от межатомных расстояний, но полной уверенности в наличии такой зависимости нет. Одним из очень интересных направлений исследований является нахождение влияния геометрической изомерии на расположение атомов в кристалле, так как даже частичное решение этого вопроса позволит подойти к определению характера сил, участвующих в построении структур, состоящих из молекул, а не из ионов, а в случае нахождения полного решения будет возможно предсказание кристаллической структуры всех геометрических изомеров, исходя из определения структуры одного из них.

Если поиски количественной характеристики транс-влияния поведут только к усовершенствованию методов определения теплот реакций, оптических и электрических свойств комплексных соединений, к нахождению каких-то количественных зависимостей между изменением этих свойств и составом соединений и не дадут ничего больше, то и тогда транс-влияние все-таки явится стимулом к дальнейшему развитию науки. Однако чем дальше, тем все больше и больше возникает вопросов, связанных с транс-влиянием, и мне кажется что проблема транс-влияния будет решена вполне только в очень далеком будущем. В ближайшем же будущем, кроме определения перечисленных мной физических свойств, следует усилить синтетическую работу в области комплексных соединений с целью исследования новых типов изомерии. Возможности синтеза новых типов комплексных соединений еще далеко не исчерпаны, а следует всегда помнить, что всякий синтез нового соединения и доказательство его строения является не только установлением факта существования этого соединения, но и одновременно служит дальнейшему развитию науки.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1952

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. И. ЧЕРНЯЕВ и О. Н. АДРИАНОВА

О ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ И ЗЕРКАЛЬНОЙ ИЗОМЕРИИ ТРИАМИНОВ [$EnAmPtClBrNO_2$]X

СООБЩЕНИЕ 1

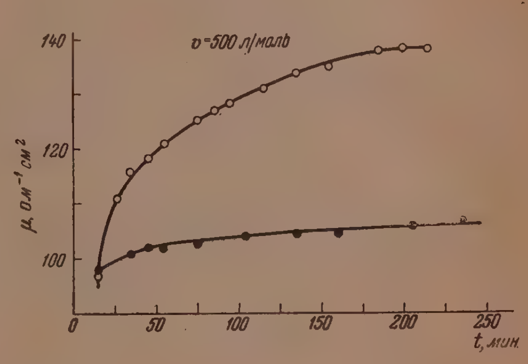
В работе [1, 2] нами была изучена геометрическая изомерия для нового типа циклического триамина с тремя разными кислыми группами во внутренней сфере на примере соединения состава [$EnNH_3PtClBrNO_2$] Cl. Для этого соединения, пользуясь закономерностью транс-влияния при выборе путей синтеза, удалось получить первые пять из шести возможных изомеров. Все они оказались вполне устойчивыми соединениями, различающимися по химическим и физическим свойствам.

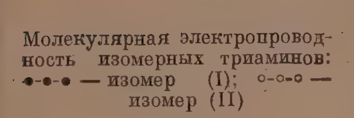
(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)

Таблица 1

Свойства	изомер (I)	изомер (II)
Цвет	Чисто желтый	Лимонно-желтый
Растворимость при 25° в %	45,14	27,30
Показатели преломления	$Ng = 1{,}75 - 1{,}76$ $Np = 1{,}714$	$N_1 > 1{,}78$ $N_2 = 1{,}76$
Действие щелочей	Образует растворимые продукты (гидролиза?)	Образует кристаллический имид $EnCH_3NHClNO_2BrPt$
Действие аммиака	Образует цис-тетрамин $EnCH_3NH_2NO_2NH_3BrPtCl_2$	Обратимое взаимодействие
Действие нитритов	Образует цис-динитротриамин $EnCH_3NH_2NO_2 \cdot NO_2BrPtCl$	То же

Мы решили показать, что для этого типа соединения, так же как у ранее изученных дихлорнитротриаминов $[EnAmPtCl_2NO_2]Cl$ (где $Am = NH_3$, CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$) [3, 4, 5], изменение в составе аминной части молекулы не должно сказаться на направлении реакций внутрисферных замещений. Для этого была исследована геометрическая изомерия метиламинового триамина $[EnCH_3NH_2PtClBrNO_2]Cl$. В настоящем сообщении мы публикуем данные по синтезу двух первых изомеров, которые полностью подтвердили справедливость высказанного предположения. Оба соединения были получены по схемам, аналогичным схемам синтеза аммиачных соединений. Исследование их свойств показало, что замена аммиака на метиламин не сказалась заметно на их химических свойствах. Сопоставление свойств изомеров приведено в табл. 1 и на фигуре.




Молекулярная электропроводность изомерных триаминов: •-•-• — изомер (I); о-о-о — изомер (II)

Изучая геометрическую изомерию аммиачного и метиламинового триаминов $[EnAmPtClBrNO_2]Cl$, мы также преследовали цель заняться сравнительным исследованием их оптической деятельности. Интересной особенностью этого типа соединения является то, что все шесть возможных для них геометрических изомеров должны иметь, кроме того, зеркальные антиподы. В ряде работ, начатых Черняевым и продолженных им совместно с Литваком, на примере триаминов $[EnAmPtCl_2NO_2]Cl$, где $Am = NH_3$, CH_3NH_2, Py [6, 7], и $[EnAmPtCl(NO_2)_2]$ [4, 7] было показано значительное влияние геометрической изомерии, а также состава аминной части молекулы на знак вращения и коэффициент амидоинверсии. Изменение в составе кислых заместителей также заметно сказывалось на величине и коэффициентах вращения. Было интересно посмотреть, как скажется введение брома на константах оптической деятельности соединения.

К сожалению, все попытки разделить на антиподы как аммиачный, так и метиламиновые триамины строения (I) в виде *d*-битартратов, *d*-камфорсульфонатов и α-бром-*d*-камфорсульфонатов не привели к положительному результату. Растворимости их диастереоизомерных форм, видимо, очень близки; соответствующие им триамины дихлоронитро-ряда $EnAmNO_2Cl_2PtCl$ не имеют зеркальных антиподов.

Изомеры строения (II) $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ и $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$ нам удалось разделить на антиподы в виде *d*-битартратов. В табл. 1 помещены результаты определения для них удельного и молекулярного вращений, коэффициентов дисперсии и амидоинверсии. Для сравнения там же приведены данные для соответствующих дихлорнитротриаминов. Коэффициенты дисперсии α_F/α_C пришлось во всех случаях заменить отношением α_E/α_C, потому что исследованные нами соли окрашены и измерение для них α_F сильно затруднено вследствие поглощения.

Первое, что бросается в глаза при сопоставлении полученных нами результатов — это один и тот же знак (++) у трудно растворимых комби-

наций $EnNH_3ClNO_2BrPtC_4H_5O_6$ и $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtC_4H_5O_6$. У дихлорнитротриаминов $EnNH_3Cl_2NO_2PtCl$ и $EnCH_3NH_2Cl_2NO_2PtCl$ замена аммиака на метиламин приводит, напротив, к изменению знака вращения, хотя растворимость битартратов правого и левого антиподов для метиламинового триамина значительно ближе, чем у аммиачного [1, 3]. Видимо, при введении брома соотношение растворимостей диастереоизомерных форм меняется дальше, вплоть до изменения знака трудно растворимой комбинации. Интересно проверить, будет ли наблюдаться та же картина при кристаллизации этих соединений в виде солей других активных кислот.

Введение брома вызывает резкое сближение коэффициентов амидоинверсии у обоих триаминов (практически они равны: $\rho \sim 5-6$), в то время как для дихлоронитротриаминов он возрастает в 5—7 раз при переходе от аммиачного к метиламиновому соединению ($\rho_1 \sim 4$; $\rho_2 \sim$ $\sim 21-29$).

Вращательная способность метиламиновых триаминов меньше, чем у аммиачных. Для аммиачных триаминов замена одного хлора на бром вызывает заметное уменьшение вращения ($[M]_{D_1} = 40°$; $[M]_{D_3} = 14°$). Коэффициент ρ при этом несколько возрастает. Дисперсия также растет, благодаря более яркой окраске $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ по сравнению с $EnNH_3ClNO_2ClPtCl$.

Для метиламиновых триаминов судить о соотношении величин вращательной способности нельзя, так как $EnCH_3NH_2ClNO_2ClPtCl$ разделен на антиподы не чисто, а для $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$ выделить второй (левый) антипод совсем не удалось. Однако совпадение данных для правого

Таблица 2

Соединение		Знак трудно-растворимой комбинации	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	α_E/α_C	ρ
1. $EnNH_3ClNO_2ClPtC_4H_5O_6$	[6]	(++)				
d-$EnNH_3ClNO_2ClPtCl$			+9,55	+40,54	+1,79	+4,23
l-$EnNH_3ClNO_2ClPtCl$			—2,5	—10,0	2,00	3,68
2. $EnCH_3NH_2ClNO_2ClPtC_4H_5O_6$	[4]	(—+)				
l-$EnCH_3NH_2ClNO_2ClPtCl$			—1,86	—8,16	2,14	29,5
d-$EnCH_3NH_2ClNO_2ClPtCl$			+0,67	+3,06	2,16	20,79
3. $EnNH_3ClNO_2BrPtC_4H_5O_6$		(++)				
d-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$			3,02	14,16	2,10	5,83
l-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$			—2,81	—13,18	2,22	5,92
4. $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtC_4H_5O_6$		(++)				
d-$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtNO_3$			1,70	8,68	1,50	5,09
			1,78	9,05	1,30	4,99

антипода из параллельных опытов ($[M]_{D_4} = 8{,}68-9{,}05$) дает основание думать, что он выделен в достаточно чистом виде. Понижение у правого антипода коэффициента дисперсии по сравнению с аммиачным соединением может быть объяснено тем, что измерения были проведены с нитратом, окрашенным значительно светлее хлорида.

Таким образом, введение брома в молекулу дихлорнитротриамина заметно сказывается на вращательной способности и на соотношении коэффициентов ρ и знаков наиболее трудно растворимых комбинаций у аммиачного и метиламинового триаминов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез $EnCH_3NH_2NO_2ClBrPtCl$ [изомер (I)]

Синтез изомера (I) мы провели по схеме синтеза соответствующего аммиачного соединения [1], с той только разницей, что исходным триамином двухвалентной платины было вместо $EnNH_3NO_2PtCl$ аналогичное

En, NO_2, Cl $\xrightarrow{CH_3NH_2}$ En, CH_3NH_2, NO_2; Cl′ $\xrightarrow{Cl_2}$ En, Cl, NO_2, CH_3NH_2, Cl; Cl′ $\xrightarrow{KBr}$ En, Cl, NO_2, CH_3NH_2, Br; Cl′

метиламиновое соединение. Промежуточные соединения были получены по методикам, описанным ранее [4].

Лабильным местом молекулы $EnCH_3NH_2NO_2Cl_2PtCl$ является координата Cl—Cl. Один из хлоров этого соединения легко обменивается на аммиак с образованием цис-тетрамина $EnCH_3NH_2NO_2NH_3ClPtCl_2$, и на NO_2-группу с образованием цис-динитрита $EnCH_3NH_2NO_2NO_2ClPtCl$, подобно этому при действии на него теоретического количества бромида калия один атом хлора замещается на бром с образованием соединения, отвечающего по составу и строению изомеру (I). Реакция протекает при нагревании реакционной смеси на водяной бане 1—2 часа и упаривании раствора до начала кристаллизации. Соединение представляет собой чисто желтое вещество, кристаллизующееся без воды.

Найдено %: Pt 40,63; 40,62; 40,23; Br 16,55; Cl 15,86

$EnCH_3NH_2NO_2ClBrPtCl$. Вычислено %: Pt 40,40, Br 16,56; Cl 14,67

В полном согласии с конфигурацией изомера (I) полученное нами соединение легко вступает в реакцию замещения хлора, лабилизованного транс-активным бромом. При действии как теоретического количества, так и избытка аммиака был получен цис-тетрамин $EnCH_3NH_2NO_2NH_3BrPtCl_2$. Во внешней сфере этого соедиенения находится только хлор, что было показано путем потенциометрического титрования внешнесферного галогена. Следовательно, бром расположен во внутренней сфере и исходный триамин действительно является соединением (I), а не его ионизационным изомером $EnCH_3NH_2NO_2Cl_2PtBr$.

Найдено %: Pt 39,51; Br 15,12; Cl 15,21; $Cl_{ион}$ 13,92

$EnCH_3NH_2NO_3NH_3BrPtCl_2$. Вычислено %: Pt 39,02; Br 15,97; $Cl_{ион}$ 14,17

Внутрисферный хлор легко замещается также на нитро-группу. При действии на холодный слегка подщелоченный концентрированный раствор $EnCH_3NH_2NO_2ClBrPtCl$ нитрита натрия реакционная смесь заметно светлеет и через некоторое время из раствора начинает выделяться лимонно-желтого цвета вещество, по составу овтечающее цис-динистросоединению.

Найдено %: Pt 39,27; 39,55; 39,36; Br 16,07; Cl 7,73

$EnCH_3NH_2NO_2NO_2BrPtCl$. Вычислено %: Pt 39,54; Br 16,18; Cl 7,17

Можно, не выделяя хлорида, выделить имид $EnCH_3NHNO_2NO_2BrPt$, действуя на реакпионную смесь избытком щелочи. Имид представляет собой ярко оранжевое, хорошо кристаллизуеющееся вещество.

Найдено %: Pt 42,96; 42,85

$EnCH_3NHNO_2NO_2BrPt$. Вычислено %: Pt 42,69

Подобно аналогичным по своему строению дихлорнитротриаминам $EnAmNO_2Cl_2PtCl$ ($Am = NH_3$ и CH_3NH_2) и аммиачному хлорбромнитротриамину $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$, полученное нами соединение не дает при действии щелочей имида. Раствор его в щелочи окрашивается в яркий цвет, который постепенно темнеет.

Как было показано на аммиачном триамине $EnNH_3NO_2ClBrPtCl$, образование при действии бромида калия на $EnNH_3NO_2Cl_2PtCl$ хлоробромида, а не смеси дихлор- и дибромпроизводных, обязано протеканию между ними реакции обмена:

$$EnNH_3NO_2Cl_2PtCl + EnNH_3NO_2Br_2PtCl \rightarrow 2EnNH_3NO_2ClBrPtCl.$$

Это в равной мере справедливо и для метиламинового триамина $EnCH_3NH_2NO_2ClBrPtCl$.

Было получено транс-дибромпроизводное $EnCH_3NH_2NO_2Br_2PtCl$ путем окисления бромом $EnCH_3NH_2NO_2PtCl$.

Найдено %: Pt 36,52, 36,68; Br 31,02; Cl 6,40

$EnCH_3NH_2NO_2Br_2PtCl$. Вычислено %: Pt 36,99; Br 30,28; Cl 6,71

При нагревании эквимолекулярной смеси этого соединения с $EnCH_3NH_2NO_2Cl_2PtCl$ из раствора выделяется не смесь кристаллов исходных соединений, а химическое соединение, по составу и свойствам отвечающее изомеру (I).

Найдено %: Pt 40,44

$EnCH_3NH_2NO_2ClBrPtCl$. Вычислено %: Pt 40,40

Измерение показателей преломления для образцов соли, полученной двумя способами, дало совпадающие результаты: $Ng = 1{,}75$—$1{,}76$; $Np = 1{,}714$; угол погасания 45°.

Определение электропроводности изомера (I) указывает на двуионное строение соединения, подвергающееся во времени сильному гидролизу.

При разбавлении ($t = 25°$):

v —	1000	2000	4000 л/моль
μ —	103,5	104,7	107,3 Ω^{-1}см^2

При гидратации:

t, мин.	μ, Ω^{-1}см^2	t, мин.	μ, Ω^{-1}см^2
15	98,6	85	127,2
25	111,5	95	128,3
35	115,8	115	131,4
45	118,3	135	133,7
55	121,3	155	135,2
65	123,1	185	137,9
75	125,5	215	137,9
		245	140,9

II. Синтез $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$ [изомер (II)]

Теория транс-влияния указывала для изомера (II) путь синтеза, аналогичный пути синтеза соответствующего аммиачного соединения (I), а именно:

En, NO_2, CH_3NH_2, Cl′ $\xrightarrow{HCl}$ En, Cl, Cl, Cl, CH_3NH_2, Cl′ $\xrightarrow{KBr}$ En, Cl, Cl, Br, CH_3NH_2, Cl′ $\xrightarrow{NaNO_2}$ En, NO_2, Cl, Br, CH_3NH_2, Cl′

Триамины $EnCH_3NH_2NO_2PtCl$ и $EnCH_3NH_2Cl_3PtCl$ были описаны ранее [4] и получались нами в соответствии с данными методами. Хочется только добавить, что первые фракции $EnCH_3NH_2Cl_3PtCl$, выделенные из солянокислого раствора, имеют обычно резко завышенное содержание платины (5—6%). Кристаллооптическое исследование продукта показало наличие в нем двух фаз, которые удалось разделить путем многократной кристаллизации. В качестве примеси была выделена белая соль состава $EnCH_3NH_2ClPtCl$.

Найдано %: Pt 54,72; Cl 20,11

$EnCH_3NH_2ClPtCl$. Вычислено %: Pt 54,64; Cl 19,84

Видимо, при действии HCl на $EnCH_3NH_2NO_2PtCl$ нитрогруппа полностью разрушается и образуется $EnCH_3NH_2ClPtCl$. Хлор, выделяющийя при разрушении NO_2-группы, не полностью окисляет $EnCH_3NH_2ClPtCl$. Хлорирование фракции с содержанием платины 50,66% привело к образованию почти чистой соли:

Найдено %: Pt 45,11

$EnCH_3NH_2Cl_4PtCl$. Вычислено %: Pt 45,49

Для возможности контроля чистоты $EnCH_3NH_2Cl_3PtCl$ были определены его показатели преломления и соответствующего триамина двухвалентной платины.

$EnCH_3NH_2Cl_3PtCl$	$EnCH_3NH_2ClPtCl$
$Ng = 1,76$	$Ng = 1,685$
$Np = 1,712$	$Np = 1,596$
$Nm = 1,734$	$Nm = 1,664$

Особая чистота $EnCH_3NH_2Cl_3PtCl$ была необходима для проведения следующей стадии синтеза — замещения одного из хлоров на координате Cl—Pt—Cl на бром. Иначе она сопровождается побочными реакциями, в результате которых образуются зеленые соединения, очень мешающие выделению чистого $EnCH_3NH_2Cl_2BrPtCl$. То же самое наблюдается и при взаимодействии аммиачного триамина $EnNH_3Cl_3PtCl$ с бромидом калия, но в значительно меньшей степени.

Стереохимически реакция образования $EnCH_3NH_2Cl_2BrPtCl$ аналогична замещению одного хлора на бром у $EnCH_3NH_2NO_2Cl_2PtCl$. Видимо, и здесь образующееся транс-дибромсоединение $EnCH_3NH_2ClBr_2PtCl$ реагирует с непрореагировавшими молекулами $EnCH_3NH_2Cl_3PtCl$ по уравнению:

$$EnCH_3NH_2ClBr_2PtCl + EnCH_3NH_2Cl_3PtCl \rightarrow EnGH_3NH_2Cl_2BrPtCl$$

Найдено %: Pt 41,02; 41,10; 41,21; Br 16,71; 16,42; Cl 23,05; 22,79

$EnCH_3NH_2Cl_2BrPtCl$. Вычислено %: Pt 41,30; Br 16,90; Cl 22,50

Наиболее подвижным в молекуле $EnCH_3NH_2Cl_2BrPtCl$ должен быть хлор, расположенный на одной координате с бромом. При действии на его концентрированный слегка подщелоченный холодный раствор рассчитанного количества нитрита натрия из раствора довольно скоро начинает выделяться соединение, отвечающее довольно близко составу $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$.

Найдено %: Pt 39,40; 40,12; Br 18,36 Cl 13,60; $Cl_{ион}$ 7,20; 7,04

$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$. Вычислено %: Pt 40,40; Br 16,56; Cl 14,67; $Cl_{ион}$ 7,33

По свойствам этот триамин резко отличается от триамина того же состава, но имеющего конфигурацию (I), и очень близок к аммиачному аналогу $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$; он хуже растворим в воде и имеет более светлую окраску, чем изомер (I). При действии щелочи легко отщепляет протон амидной группы, переходя в имидодиамин $EnCH_3NHClNO_2BrPt$:

Найдено %: Pt 43,76; 44,10; Br 16,35; Cl 7,59; Br : Cl=1 : 1,04
$EnCH_3NHClNO_2BrPt$. Вычислено %: Pt 43,69 Br 17,88; Cl 7,93

При действии на него соляной кислоты получается чистый изомер (II):

Найдено %: Pt 40,36; Br 16,80; Cl 14,40

Переосаждение имида действием щелочи на его раствор в соляной кислоте не всегда приводит к очистке соединения. Чаще всего содержание платины в соли повышается вследствие частичного отщепления внутрисферного брома в щелочной среде и замены его на хлор.

Найдено % : Pt 45,41; 45,84; Br 8,64; 9,23; Cl 12,26; 11,96
$EnCH_3NHClNO_2BrPt$. Вычислено % : Pt 43,69; Br 17, 88; Cl 7,93

Благодаря этому в опытах разделения этого соединения на антиподы переосаждение имида производилось из азотнокислых растворов и измерялось вращение соответственно нитрата триамина.

В отличие от изомера (I) при действии аммиака изомер (II) медленно растворяется, но тетрамина выделить не удается—в твердой фазе остается исходная соль; с нитритом натрия также не реагирует. Объясняется это, наверное, как и для других триаминов, имеющих координату NO_2—Pt—X, легкой обратимостью реакций замещения галогенов против сильно трансвлияющей нитрогруппы.

Таким образом, химические свойства полученного триамина $[EnCH_3NH_2PtClBrNO_2]Cl$ отвечают конфигурации изомера (II), которую он должен иметь согласно способу получения. Определения показателей преломления дало следующие результаты: $N_I > 1,78$; $N_2 = 1,76$. Определение электропроводности показало, что во времени это соединение довольно слабо подвергается гидролизу, в отличие от соединения конфигурации (I).

При разведении (t=25°):

v = 500	1000	2000	4000 л/моль
μ = 97,5	100,5	100,5	100,0 $\Omega^{-1}см^2$

При гидратации:

t, мин.	μ, $\Omega^{-1}см^2$	t, мин.	μ, $\Omega^{-1}см^2$
25	98,1	105	104,3
35	100,9	135	104,3
45	101,3	165	104,7
55	102,1	205	105,9
75	102,7	235	106,7

III. Разделение на антиподы $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$

Разделение было осуществлено кристаллизацией триамина в виде кислой виннокислой соли. К раствору 6 г $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$ в 146 мл H_2O было прибавлено рассчитанное по теории (2,322 г) количество $Ag_2C_4H_4O_6$ и после отделения AgCl 0,95 г винной кислоты, из расчета получения кислой соли. Кристаллизация соли началась через две недели, когда концентрация раствора достигла 20% относительно битартрата.

Фракция I отделенных кристаллов (2,1 г) — светложелтое, мелко кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной воде. Знак менее растворимой комбинации (++).

Найдено %: Pt 32,86
$nNH_3ClNO_2BrPtC_4H_5O_6$. Вычислено %: Pt 33,51

Битартрат был растворен в 1%-ном растворе HCl и затем обработан избытком щелочи. Выделившийся амид отфильтровали, промыли холодной водой и вновь переосадили из солянокислого раствора.

Найдено %: Pt 44,86; 44,91

$EnNH_2ClNO_2BrPt$. Вычислено %: Pt 45,13

Фильтрат после второго осаждения амида вращения не обнаружил.

Определение вращения d-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ (фр. I). Навеска 0,2227 г амида; $v = 13$ мл H_2O, содержащих избыток HCl; $l = 1,5$ дц.; $c_{хлорид} = 1,85$; $\alpha_C = +0,05°$; $\alpha_D = +0,08°$; $\alpha_E = +0,11°$; α_F — измерить не удалось вследствие сильного поглощения света.

$$\alpha_E / \alpha_C = 2,20; \ [\alpha]_D = +2,92°; \ [M]_D = +13,69°.$$

Измерить вращение амида при данной концентрации не успели — амид выделился в твердую фазу. Поэтому прибегли к дополнительному разбавлению — 5 мл раствора хлорида ($c = 1,85$) довели до объема 13 мл щелочного раствора.

Определение вращения l-$EnNH_2ClNO_2BrPt$ (фр. I). $c = 0,57$; $l = 1,5$ дц.; $\alpha_C = -0,06°$; $\alpha_D = -0,10°$; $\alpha_E = -0,13°$.

$$\alpha_E / \alpha_C = 2,16; \ [\alpha]_D = -11,69°; \ [M]_D = -50,56°; \ \rho = 3,69.$$

В щелочной среде происходит довольно быстрая рацемизация — на следующий день раствор вращения не обнаружил.

Фракция II кристаллов (0,56 г) была отсосана через 3 дня после отделения фракции I. По содержанию платины состав ее отвечал среднему тартрату, кристаллизующемуся с $^1/_2$ молекулы винной кислоты.

Найдено %: Pt 35,96; 36,07

$(EnNH_3ClNO_2BrPt)_2C_4H_4O_6 \cdot {}^1/_2C_4H_4O_6$. Вычислено %: Pt 35,81

Амид, осажденный из этой порции тартрата, оказался чистым и ввиду малого количества не переосаждался. Найдено %: Pt 45,28. Хлорид его показал правое вращение, равное вращению хлорида фракции I.

Определение вращения d-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ (фр. II). 0,3059 г амида; $v = 17,50$ мл H_2O, содержащих 0,24 мл HCl (1:3); $c = 1,89$; $l = 2,4$; $\alpha_C = +0,10°$; $\alpha_D = +0,14°$; $\alpha_E = +0,21°$.

$$\alpha_E / \alpha_C = 2,10; \ [\alpha]_D = +3,02°; \ [M]_D = +14,15°.$$

Определение вращения l-$EnNH_2ClNO_2BrPt$ (фр. II). К раствору хлорида прибавили 0,27 мл 10%-ной щелочи; $l = 2,4$ дц.; $c = 1,71$; $\alpha_C = -0,53°$; $\alpha_D = -0,80°$; $\alpha_E = -1,07$; $\alpha_E / \alpha_C = 2,02$; $[\alpha]_D = -19,09°$; $[M]_D = -82,58°$; $\rho = 5,83$.

В пределах ошибок опыта можно считать сходимость в определении вращения хлорида из двух фракций с символом (++) хорошей. Расхождение в определении $[M]_D^{амид}$ объясняется инактивацией соединения в щелочной среде, которая успела произойти во время операции разведения раствора амида фракции I.

Две первые фракции составляют $\sim {}^1/_3$ всего битартрата, который мог образоваться из хлорида. Фракцию III отфильтровали через 2 дня после фракции II (1,5 г). Вращение хлорида смерить не удалось из-за очень малых углов. Однако амид показал ясное левое вращение. Из маточного раствора после отделения фракции III действием щелочи был выделен амид фракции IV (1,2 г).

Найдено %: Pt 44,98

$EnNH_2ClNO_2BrPt$. Вычислено %: Pt 45,13

Из-за боязни сильной рацемизации в щелочной среде амид не переосаждался; он был переведен действием небольшого избытка соляной кислоты в хлорид. Часть хлорида выделилась сразу из раствора (фр. IV-а); вторую фракцию отобрали через 2 дня (фр. IV-б).

Найдено %: Pt 41,82; 41,44

$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$. Вычислено %: Pt 41,62

Обе фракции хлорида показали левое вращение.

Определение вращения l-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ (фр. IV-а). 0,4625 г хлорида; $v = 13$ мл; $c = 3,55$; $l = 1,5$ дц.; $\alpha_C = -0,09°$; $\alpha_D = -0,15°$; $\alpha_E = -0,20°$; $\alpha_E / \alpha_C = 2,22$; $[\alpha]_D = -2,81°$; $[M]_D = -13,18°$.

Молекулярное вращение левого антипода составило 93% от вращения правого антипода, что указывает на достаточную полноту разделения.

Прибавление щелочи к раствору хлорида ($c = 3,55$) вызывает изменение знака вращения, но измерить вращение не удалось вследствие выпадения амида из раствора. Измерение произвели с амидом, разбавленным в два раза.

Определение вращения d-$EnNH_2ClNO_2BrPt$ (фр. IV-а). $l = 1,5$ дц.; $c = 1,63$; $\alpha_C = +0,25°$; $\alpha_D = +0,37°$; $\alpha_E = +0,50°$; $\alpha_E / \alpha_C = 2,00$; $[\alpha]_D = +13,90°$; $[M]_D = +56,61°$; $\rho = 4,29$. Подкисленный соляной кислотой раствор через два дня почти полностью потерял активность; $[\alpha_D] = -0,37°$; $[M]_D$ — 1,73°, следовательно, процесс инактивации протекает и в кислой среде, хотя и медленней, чем в щелочной.

Измерение вращения l-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ (фр. IV-б). 0,1624 г хлорида; $v = 13,0$ мл; $l = 1,5$ дц.; $c = 1,25$; $\alpha_C = -0,03°$; $\alpha_D = -0,04°$; $\alpha_E = -0,06°$; $\alpha_F = -0,11°$; $\alpha_E / \alpha_C = 2,00$; $\alpha_F / \alpha_C = 3,66$; $[\alpha]_D = -2,13°$; $[M]_D = -9,99°$.

Измерение вращения d-$EnNH_2ClNO_2BrPt$ (фр. IV-б) (без дополнительного разбавления). $l = 1,5$ дц.; $v = 13,0$ мл раствора хлорида + 0,3 мл KOH (10%-ный раствор); $c = 1,12$; $\alpha_C = +0,17°$; $\alpha_D = +0,23°$; $\alpha_E = 0,34°$; $\alpha_F \approx 0,63°$; $\alpha_E / \alpha_C = 2,00$; $\alpha_F / \alpha_C = 3,70$; $[\alpha]_D = +1,37°$; $[M]_D = +59,26°$; $\rho = 5,92$.

Коэффициент амидоинверсии для фракции IV-б хорошо совпадает с его значением для фракции II правого антипода, для которого измерение вращения амида было проведено быстро, без дополнительных разбавлений. Примесь рацемата к этой фракции хлорида не должна влиять на коэффициенты оптической активности.

IV. Разделение на антиподы $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$

Разделение на антиподы триамина удалось путем кристаллизации его в виде битартрата.

Опыт № 1. К раствору 3,3558 г хлорида прибавили 1,2631 г $Ag_2C_4H_4O_6$ и 0,5208 г винной кислоты, из расчета образования кислой соли. Раствор имел 10—15%-ную концентрацию относительно битартрата. В первую фракцию выделились при сильном испарении раствора хорошо образованные кристаллы в количестве 1,28 г, отвечающие по составу битартрату. Знак трудно растворимой комбинации (++).

Найдено %: Pt 32,30

$EnCH_3NH_3ClNO_2BrPtC_4H_5O_6$. Вычислено %: Pt 32,71

Из этой фракции кристаллов битартрата путем двойного переосаждения из 1%-ного раствора азотной кислоты был получен амид.

Найдено %: Pt 43,54
$EnCH_3NHClNO_2BrPt$. Вычислено %: Pt 43,69

Измерение вращения d-$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtNO_3$ (фр. I). Навеска 0,3232 г имида была растворена в 13 мл H_2O, содержащих 0,21 мл HNO_3 (1:3); $l = 2,3$ дц.; $c = 2,04$; $\alpha_C = +0,08°$; $\alpha_D = +0,08°$; $\alpha_E = +0,12°$; $\alpha_E/\alpha_C = 1,5$; $[\alpha]_D = +1,70°$; $[M]_D = +8,68°$.

В раствор нитрата прибавили избыток (2 мл) 10%-ного раствора KOH. Измерение вращения l-$EnCH_3NHClNO_2BrPt$ (фр. I). $v = 20$ мл; $l = 1,5$; $c = 1,616$; $\alpha_C = -0,15°$; $\alpha_D = -0,24°$; $\alpha_E = -0,32$; $\alpha_E/\alpha_C = 2,13$; $[\alpha]_D = -9,90°$; $[M]_D = -44,32°$; $\rho = 5,09$. На следующий день вращение щелочного раствора исчезло.

При дальнейшем испарении маточный раствор после отделения кристаллов фракции I битартрата превращается в липкую массу. Путем многократного ее растворения и повторного испарения удалось выделить еще одну фракцию кристаллов. Полученный из них имид показал в кислой среде очень слабое вращение, которое измерить не удалось, но в щелочной среде наблюдалось отчетливое правое вращение. При действии щелочи на маточный раствор после отделения фракции II имид не выделился. Таким образом, получить второй антипод не удалось.

Так как результаты первого опыта оказались несколько неожиданными — один и тот же знак трудно растворимой комбинации у аммиачного и метиламинового триаминов, то нами был проведен повторный опыт разделения $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$ в виде битартрата.

Опыт № 2. 4,0157 г имида $EnCH_3NHClNO_2BrPt$ растворили в 70—80 мл H_2O, содержащих рассчитанное (1,3488 г) количество винной кислоты. Через 6 дней из раствора выделились хорошо образованные светложелтые кристаллы (1,9 г) битартрата.

Найдено %: Pt 33,09

$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtC_4H_5C_6$. Вычислено %; Pt 32,71

Из битартрата фракции I был получен двойным переосаждением имид. Азотнокислый его раствор снова показал правое вращение, величина которого совпадает с данными первого опыта.

Измерение вращения d-$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtNO_3$ (фр. I). 0,4631 г имида растворили в 18 мл H_2O, содержащих 0,30 мл HNO_3 (1:3); $c = 2,92$; $l = 2,3$ дц.; $\alpha_C = +0,10°$; $\alpha_D = +0,12°$; $\alpha_E = 0,13°$; $\alpha_E/\alpha_C = 1,30$; $[\alpha]_D = +1,78°$; $[M]_D = +9,05°$.

При действии щелочи (0,1 мл 10%-ного раствора KOH) знак вращения меняется на обратный: $v = 19$ мл; $c = 2,43$; $l = 2,3$ дц.; $\alpha_C = -0,27°$; $\alpha_D = -0,30°$; $\alpha_E = -0,53°$; $\alpha_E/\alpha_C = 1,96$; $[\alpha]_D = -7,15°$; $[M]_D = -32,01°$; $\rho = 3,53$. Благодаря сильному поглощению раствора измерения были проведены повторно при $l = 1,5$ дц.; $\alpha_C = -0,21°$; $\alpha_D = -0,29°$; $\alpha_E = -0,38°$; $\alpha_E/\alpha_C = 1,80$; $[\alpha]_D = -7,92°$; $[M]_D = -35,38°$; $\rho = 3,20$.

При действии избытка щелочи (2 мл) вращение совпало с данными вращения имида в опыте № 1: $v = 20$ мл; $c = 2,31$; $l = 1,5$ дц.; $\alpha_C = -0,35°$; $\alpha_D = -0,54°$; $\alpha_E = -2,16°$; $[\alpha]_D = -10,10°$; $[M]_D = -45,22°$; $\rho = 4,99$.

Как и в опыте № 1, выделить левый антипод не удалось. Однако довольно хорошее совпадение абсолютных величин вращения и коэффициентов вращения для правого антипода в двух опытах указывает на его чистоту.

Пользуемся случаем выразить благодарность Э. Е. Буровой и В. М. Езучевской за проведенные кристаллооптические определения и измерения электропроводности полученных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Получены два геометрических изомера метиламинового триамина состава $[EnCH_3NH_2PtClBrNO_2]Cl$, имеющие строение $EnCH_3NH_2NO_2ClBrPtCl$ и $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$.

2. Показано, что замена аммиака на метиламин у $[EnAmPtClBrNO_2]Cl$ не сказалась заметно на путях синтеза и химических свойствах изомерных триаминов.

3. Разделены на антиподы аммиачный и метиламиновый триамины одинакового строения: $EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ и $EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtCl$. Измерены величины и дисперсия соединений $d(l)$-$EnNH_3ClNO_2BrPtCl$ и $l(d)$-$EnNH_2ClNO_2BrPt$, d-$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtNO_3$ и l-$EnCH_3NHClNO_2BrPt$.

4. Показано, что знак трудно растворимой комбинации у битартратов обоих триаминов одинаков (++), в отличие от аналогичных дихлорнитротриаминов.

5. Найдено, что коэффициенты амидоинверсии ρ реакций

$$EnNH_3ClNO_2BrPtCl \underset{HCl}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} EnNH_2ClNO_2BtPt$$

и

$$EnCH_3NH_2ClNO_2BrPtNO_3 \underset{HNO_3}{\overset{KOH}{\rightleftarrows}} EnCH_3NHClNO_2BrPt$$

близки и равны в среднем ~ 6 для первой и $\rho \sim 5$ для второй реакции, в отличие от дихлорнитротриаминов, у которых ρ возрастает от 4—6 у аммиачного до 21—29 у метиламинового триамина.

6. Показано, что вращательная способность метиламинового триамина ниже таковой для аммиачного.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова, Изв. сектора платины, вып. 23, 9 (1949).
2. И. И. Черняев и О. Н. Адрианова, Изв. сектора платины, вып. 24, 79 (1949).
3. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 6, 23 (1928).
4. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 8, 37 (1931).
5. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 11, 21 (1933).
6. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины АН СССР, вып. 6, 40 (1928).
7. И. И. Черняев и И. В. Литвак, Изв. сектора платины, вып. 20, 107 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. И. ЧЕРНЯЕВ, В. А. ПАЛКИН, В. А. СОКОЛОВ

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Термохимические исследования комплексных соединений платины, особенно изомерных, могут дать материал для энергетической характеристики транс-влияния. Изучению изомерных переходов комплексных соединений платиновых металлов посвящен ряд исследований. Чугаев и Пшеницын [1] установили, что при осторожном нагревании до температуры, близкой к температуре разложения, зеленая соль $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$ претерпевает деполимеризацию, превращаясь в транс-мономер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. В связи с этой работой следует отметить, что еще в 1841 г. Фелинг [2] указывал, что соль $[Pd(NH_3)_4]$ $[PdCl_4]$ при нагревании до 200° претерпевает аналогичное превращение. Попытка определить разность полной энергии цис-транс-нитритов платины путем определения их теплот горения в калориметрической бомбе, предпринятая в 1931 г. [3], не увенчалась успехом: оказалось, что теплоты горения цис-транс-нитритов совпадают друг с другом в пределах ошибки опыта.

Исследования термической устойчивости комплексных соединений платины и платиновых металлов, выполненные Гринбергом, Птицыным, Николаевым и Рубинштейном [4, 5, 6], показали, что, как правило, транс-изомеры более устойчивы, чем соответствующие цис-изомеры. Измерения [7] показали, что теплоемкость цис-транс-дихлородиаминплатины между 20 и 50° одинакова.

Настоящая работа посвящена определению разности полной энергии хлороаммиачных изомеров двухвалентной платины путем измерения теплот реакций указанных изомеров с водным раствором аммиака.

Известно, что трудно растворимые хлороаммиачные изомеры двухвалентной платины при нагревании до 70—80° реагируют с водным раствором аммиака, давая раствор тетраминплатохлорида, соединения, не имеющего изомеров. Таким образом, разность теплот взаимодействия изомеров с аммиаком непосредственно дает разность полной энергии изомеров.

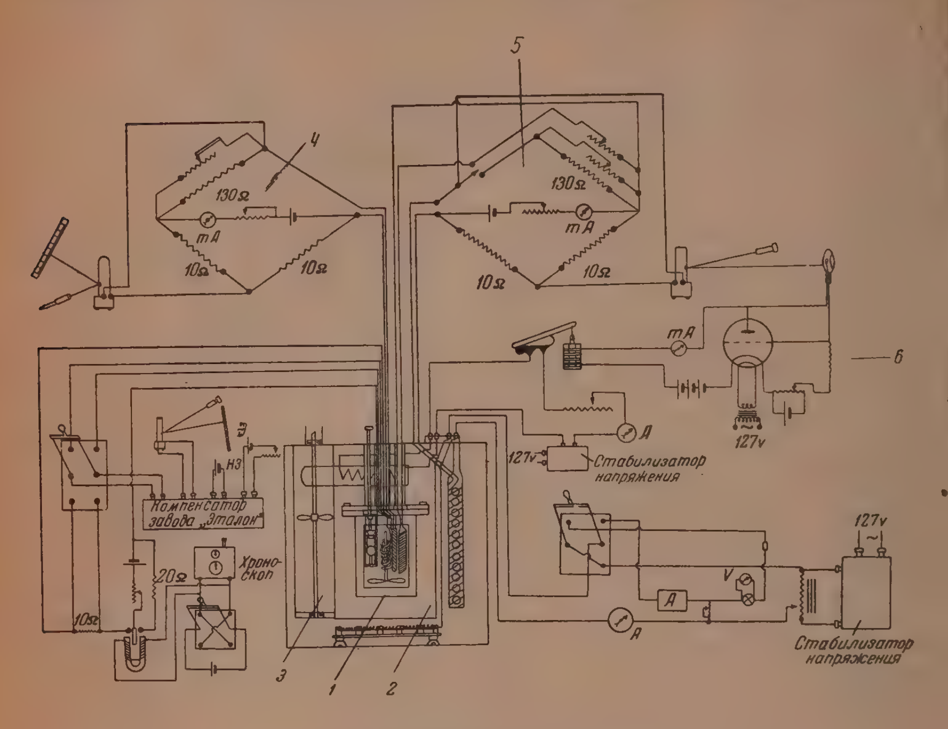
При выборе метода исследования необходимо было учесть следующее: 1) разность полных энергий изомеров определяется как малая разность двух относительно больших чисел — тепловых эффектов реакций, которые непосредственно измеряются; 2) измерения тепловых эффектов химических реакций следует проводить при повышенных температурах (70—80°) в среде летучего растворителя; 3) изучаемые реакции могут иметь сравнительно малую скорость; 4) желательно иметь возможность работать с малыми количествами солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод измерений и аппаратура

Нами был построен герметический жидкостный калориметр с постоянным теплообменом (адиабатический), позволяющий измерять малые теплоты медленно текущих процесов в интервале температур от комнатной до 100—120° Калориметр в большой мере аналогичен калориметру для измерения теплот адсорбции, построенному Киселевым [8]

Общая схема установки представлена на фигуре. Калориметрическая установка состоит из калориметра *1*, жидкостной оболочки *2* и устройств для регулирования и измерения температуры. Собственно калориметр *1* состоит из внутреннего тонкостенного стакана емкостью ~250 мл, помещаемого на текстолитовой подставке в тонкостенный внешний стакан,



Общая схема установки

герметически закрываемый крышкой. Внутренний, внешний стаканы и крышка сделаны из нержавеющей стали. Калориметр укрепляется в центре оболочки при помощи пяти труб из нержавеющей стали, ввинченных в крышку внешего стакана, через которые проходят выводы термометров сопротивления, ось мешалки и приспособление для раздавливания ампул с исследуемым веществом. Оболочка *2* представляет собой цилиндрический сосуд, емкостью ~30 л, заполненный смесью (1 : 1) трансформаторного масла с керосином. Размешивание в оболочке осуществляется пропеллерной мешалкой, расположенной в трубке *3*.

Изменения температуры калориметра измеряются платиновым термометром сопротивления, имеющим сопротивление при 70° ~127 Ω, и мостом. Два плеча равноплечего моста Уитстона *4* осуществлены постоянными сопротивлениями по 10 Ω; термометр в калориметре и постоянное сопротивление 127 Ω представляют собой два других плеча моста. Параллельно катушке в 127 Ω включен прецизионный 6-курбельный магазин сопротивлений, служащий для поддержания равновесия моста и позволяющий измерить изменение сопротивления термометра при изменении температуры. Зеркальный гальванометр с периодом 3 сек. и чувствительностью к напряжению 1 мм/м ≈ $6 \cdot 10^{-8}$ V включен в диагональ моста. Равновесие моста контролируется при помощи зрительной трубы и шкалы, расположенной на расстоянии 6 м от гальванометра. Описанное устройство обеспечивает термометрическую чувствительность ~$5 \cdot 10^{-5}$°.

Определение теплового значения калориметра производится после каждого опыта и сводится к измерению работы тока, затрачиваемой на нагревание калориметра. Для этой цели в калориметре имеется нагреватель сопротивлением ~13 Ω. Для определения мощности тока измеряется компенсатором разность потенциалов на концах нагревателя и эталонного сопротивления 10 Ω. Время определяется из показаний хроноскопа Гиппа.

Управление температурой оболочки осуществляется автоматически. Этой цели служат мост Уитстона *5* и фото-реле *6*. Мост составлен из двух постоянных сопротивлений в 10 Ω и двух платиновых термометров сопротивления. Один из регулировочных термометров сопротивления помещен в калориметре, а другой — в оболочке. Регулировочные термометры имеют сопротивление ~130 Ω при 70°. В диагональ регулировочного моста включен зеркальный гальванометр, подобный упомянутому выше. Измерительный и регулировочный мосты Уитстона питаются током 0,1 А от аккумуляторов; во время опыта этот ток поддерживается постоянным с точностью до $5 \cdot 10^{-3}$ mA.

Были проведены измерения тепловых эффектов реакций изомерных хлороаммиачных соединений двухвалентной платины с водным раствором (9,4%) аммиака при 70°. Из семи изомерных хлороаммиачных соединений двухвалентной платины исследованы 5: два мономера цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, димер $[Pt(NH_3)_3Cl]$ $[PtNH_3Cl_3]$ и два тримера $[Pt(NH_3)_3Cl]_2$ $[PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtNH_3Cl_3]_2$ Все перечисленные изомеры имеют эмпирический состав $PtCl_2$ $2NH_3$. Вследствие специфического поведения розовой и зеленой соли $[Pt(NH_3)_4]$ $[PtCl_4]$ в аммиачных растворах (самопроизвольный переход розовой соли в зеленую и весьма медленное растворение последней), для этих двух солей были получены лишь предварительные данные, которые здесь не приводятся.

Применяемые в работе соли, синтезированные из губчатой платины, были подвергнуты тщательной очистке. Кристаллооптические и химические анализы показали, что приготовленные соли не содержат примесей. Реакции, протекающие в калориметре, в общем виде можно записать так:

$$n\,PtCl_2 \cdot 2NH_3 + 2nNH_3 = n\,[Pt\,(NH_3)_4]\,Cl_2 + Q,$$

где $n = 1, 2, 3$. Во всех опытах раствор аммиака брался в количестве 210,0 г; навеска соли составляла 0,3000 г.

Результаты измерений теплот реакций пяти изомерных хлороаммиачных соединений двухвалентной платины приведены в табл. 1—5. Величины Q во второй графе таблиц представляют теплоты, измеренные в калориметре. В третьей графе представлены отклонения измерений от среднего. В четвертой графе приведены средние значения измеренных теплот.

Следует указать, что величины Q, представленные в таблицах, содержат систематическую погрешность, равную примерно—7 кал/г. Эта погрешность связана с наличием воздуха в ампуле с веществом. При раздавливании ампулы аммиак насыщал этот «пузырек воздуха». Специальными опытами мы оценили величины теплового эффекта «воздушного пузырька» и убедились в достаточном его постоянстве для ампул принятого нами объема. Разность измеренных теплот для двух изомеров без поправки на «пузырек воздуха» дает теплоту изомеризации (разность полной энергии изомеров), так как «эффект пузырька» при этом исключается.

Исправленная на «эффект пузырька» величина Q_p дает теплоту взаимодействия соли с раствором аммиака. Погрешность этой величины складывается из погрешности измерения Q и погрешности измерения «эффекта пузырька». Велчины теплот химических реакций изомерных соединений платины с аммиаком представляют самостоятельный интерес, так как из них, пользуясь литературными данными, можно рассчитать теплоты образования изомеров. Однако литературные данные приводятся для стан-

Таблица 1

Теплота реакции Q_1 цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с раствором NH_3

№ опыта	Q_1 в кал/г	$Q_1 - \overline{Q}_1$	$\overline{Q}_1$
1	$62{,}5_1$	$+0{,}13_8$	
2	$61{,}9_4$	$-0{,}43_2$	$62{,}3_7$
3	$62{,}3_2$	$-0{,}05_9$	
4	$62{,}7_2$	$+0{,}35_8$	

Главный период опытов 4—5 мин.

Таблица 2

Теплота реакции Q_2 транс-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ с раствором NH_3

№ опыта	Q_2 в кал/г	$Q_2 - \overline{Q}_2$	$\overline{Q}_2$
1	$52{,}1_8$	$+0{,}02_5$	
2	$52{,}1_5$	$-0{,}00_5$	$52{,}1_{55}$
3	$52{,}1_9$	$+0{,}03_5$	
4	$52{,}1_0$	$-0{,}05_5$	

Главный период опытов $\sim$ 4 мин.

Таблица 3

Теплота реакции Q_3 $[Pt(NH_3)_3Cl][PtNH_3Cl_3]$ с раствором

№ опыта	Q_2 в кал/г	$Q_3 - \overline{Q}_3$	$\overline{Q}_2$
1	$61{,}6_6$	$-0{,}1_1$	
2	$62{,}2_2$	$+0{,}4_5$	$61{,}7_7$
3	$61{,}5_2$	$-0{,}2_5$	
4	$61{,}7_0$	$-0{,}0_7$	

Главный период опытов $\sim$ 3,5 мин.

Таблица 4

Теплота реакции Q_4 $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$ с раствором NH_3

№ опыта	Q_4 в кал/г	$Q_4 - \overline{Q}_4$	$\overline{Q}_4$
1	$54{,}8_3$	$-0{,}1_0$	
2	$55{,}0_4$	$+0{,}1_1$	$54{,}9_3$
3	$54{,}9_4$	$+0{,}0_1$	

Главный период опытов $\sim$ 20 мин.

Таблица 5

Теплота реакции Q_5 $[Pt(NH_3)_4][PtNH_3Cl_3]_2$ с раствором NH_3

№ опыта	Q_5 в кал/г	$Q_5 - \overline{Q}_5$	$\overline{Q}_5$
1	$58{,}3_3$	$-1{,}1_4$	
2	$60{,}6_7$	$+1{,}2_0$	$59{,}4_7$
3	$59{,}8_2$	$+0{,}3_5$	
4	$59{,}0_8$	$+0{,}3_9$	

Главный период опытов $\sim$ 18 мин.

дартной температуры (25°). Ввиду того что теплоемкость исследуемых соединений неизвестна, рассчитать тепловые эффекты реакций для 25° и определить теплоты образования изомеров при этой стандартной температре можно только приближенно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

При рассмотрении полученных результатов видно, что транс-мономер $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ имеет наименьшую теплоту реакции с аммиаком. Таким образом, можно полагать, что он является относительно наиболее устойчивым изомером, т. е. все исследуемые изомеры должны переходить в транс-мономер с положительным тепловым эффектом. Взяв разность тепловых

эффектов реакций с аммиаком, получим теплоты изомерных переходов. Тепловой эффект изомеризации (при 70°)

$$\text{цис-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] \rightarrow \text{транс-}[Pt(NC_3)_2Cl_2] + 3{,}0 \pm 0{,}2 \text{ ккал}$$

цис-мономера в транс-мономер равняется 3,0 ± 0,2 ккал/моль. Эта реакция изомеризации была непосредственно осуществлена при нагревании цис-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ до 170° [6].

Можно предвидеть следующие реакции изомеризации (деполимеризации), величины тепловых эффектов (при 70°) которых определяются из наших измерений:

$$[Pt(NH_3)_3Cl]\,[PtNH_3Cl_3] \rightarrow 2(NH_3)_2Cl_2Pt \quad + 5{,}8 \pm 0{,}3 \text{ ккал;}$$

$$[Pt(NH_3)_3Cl]_2\,]PtCl_4] \rightarrow 3(NH_3)_2ClPt \quad + 2{,}5 \pm 0{,}3 \text{ ккал;}$$

$$[Pt(NH_3)_4\,[PtNH_3Cl_3]_2 \rightarrow 3(NH_3)_2Cl_2Pt \quad + 6{,}6 \pm 1{,}2 \text{ ккал.}$$

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод определения разности полной энергии изомерных хлороаммиачных соединений платины.

2. Построен жидкостный герметический калориметр с постоянным теплообменом, позволяющий работать в интервале температур от комнатной до 100—120°. Термометр калориметра имеет чувствительность порядка $5 \cdot 10^{-5}$°. Калориметрическая чувствительность прибора равна $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ кал. Количество комплексных соединений, необходимое для измерения, составляет 0,1—0,3 г.

3. Измерены теплоты реакций пяти изомерных хлороаммиачных соединений двухвалентной платины с водным раствором аммиака (9,4% NH_3) при 70° с погрешностью ~1%. Определены (с погрешностью порядка 10%) теплоты четырех изомерных переходов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев и Н. К. Пшеницын, ЖРХО, 52, 47 (1920).
2. H. Fehling, Ann. Chem. Pharm. 39, 110 (1841).
3. И. И. Черняев и Б. В. Птицын, Изв. Ин-та платины, в. 8, 260 (1931).
4. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын, Изв. Ин-та платины, в. 9, 84 (1932).
5. А. В. Николаев, ДАН 20, 577 (1938).
6. А. В. Николаев и А. М. Рубинштейн, Изв. сектора платины, в. 21, 125 (1948).
7. И. И. Черняев, В. А. Соколов, Н. Е. Шмидт и Г. С. Муравейская, ДАН 62 (2), 235 (1948).
8. А. В. Киселев и др., ЖФХ 23, 576 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. И. ЧЕРНЯЕВ, Л. А. НАЗАРОВА

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С АЦЕТАМИДОМ

Одним из своеобразных свойств комплексных соединений платины с ацетамидом типа неэлектролитов состава $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot X]$ где X = NO_3, Cl, Br, J, CNS и NO_2, является, как уже указывалось в нашем сообщении [1], довольно резкое различие в характере связи с платиной обеих молекул ацетамида и кислотного аддекда. Последний, несмотря на отчетливо выраженный комплексный характер связи с платиной, обладает большой подвижностью и сравнительно легко замещается различными кислотными атомами и группами. При этом все оригинальные свойства ацетамидных соединений платины остаются неизменными. В отличие от кислотного аддекда связь молекул ацетамида и ацетимида с платиной характеризуется большой прочностью и в то же время молекулы ацетамидов как бы неразрывно связаны друг с другом. При действии на соединения различных химических реагентов группировка из молекул ацетамида и ацетимида или остается неизменной, или обе молекулы вытесняются совместно, что приводит к образованию обычных комплексных соединений платины. Несмотря на многочисленные попытки не удается заместить какую-либо одну из молекул ацетамидов другим аддендом. Эти особенности в химическом поведении аддендов ацетамидных соединений платины открывают широкие возможности для синтеза соединений с разнообразными кислотными аддендами. Однако для всех соединений характерна удивительная устойчивость к действию таких сильных окислителей, как царская водка, газообразный хлор, бром, концентрированная азотная кислота и т. п. В отличие от всех известных комплексных соединений двухвалентной платины, в данном случае не происходит окисления платины, и реакция сводится к замещению одного кислотного адденда другим, без какого-либо изменения в групировке ацетамидов, т. е. происходит реакция взаимного перехода от одного ацетамидного соединения к другому.

Эта реакция, не имеющая аналогии в химии комплексных соединений двухвалентной платины, позволяет предположить, что аномальные свойства ацетамидных соединений платины в значительной степени зависят от группировки ацетамидов, прочно связанной с платиной. Удивительная прочность этой группировки особенно отчетливо проявляется при взаимодействии ацетамидных соединений платины с концентрированной азотной кислотой. Только при длительном и интенсивном кипячении с концентрированной кислотой (уд. вес. 1,41) удается перевести соединения в раствор, из которого, после охлаждения и разбавления водой, выделяется нитратоимидамидплатина. Если осадок тотчас отфильтровать и к фильтрату прибавить такие реагенты, как HCl, NH_4Br, NH_4CNS, $NaNO_2$, то почти немедленно выделяются осадки, соответственно: хлороимидамидплатины, бромоимидамидплатины, роданоимидамидплатины и нитроимидамидплатины. Такой ход реакции находится в полном соответствии с малой координационной цепкостью группы NO_3, которая в нитратоимидамидплатине обнаруживает еще большую подвижность, чем все другие кислотные адденды, и особенно легко замещается.

Именно таким путем была синтезирована бромоимидамидплатина однородного состава, что не удавалось сделать до сих пор обычным способом

(действием KBr на хлороимидамидплатину). Свойства и химическое поведение бромоимидамидплатины не только подтверждают далеко идущую аналогию этого соединения со всеми другими ацетамидными соединениями типа неэлектролитов, но и позволяют, на основании реакционной способности, поместить его в ряду этих соединений между хлороимидамидплатиной и иодоимидамидплатиной. Действительно, если ацетамидные соединения платины расположить в соответствии с их реакционной способностью, то образуется как бы естественный ряд, с крайних сторон которого помещаются соединения, содержащие группу NO_3 и группу NO_2. Все остальные соединения следуют друг за другом в порядке уменьшения или увеличения координационной цепкости, или величины транс-влияния соответствующих кислотных аддендов: NO_3, Cl, Br, J, CNS и NO_2.

Следовательно, на основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что чем больше транс-влияние и координационная цепкость соответствующих кислотных аддендов, тем меньше реакционная способность ацетамидных соединений платины типа неэлектролитов и тем больше их устойчивость. В какой степени эта зависимость является проявлением закономерности транс-влияния, можно будет решить только на основании всестороннего и тщательного изучения химической природы ацетамидных соединений платины. Дальнейшее изучение химической природы этих соединений необходимо и для выяснения причины их аномальных свойств, так как предполагаемое строение соединений, выражаемое формулой

```
⌈ CH₃CONH . . . . H . . . . NH       ⌉
|        ˙.               /  \       |
|          ˙. Pt   /       C—CH₃     |
|           /  ˙.      //            |
⌊         X       O                  ⌋
```

где $X = NO_3$, Cl, Br, J, CNS и NO_2, не может объяснить всех особенностей их поведения. Однако непосредственное изучение соединений типа неэлектролитов весьма затруднительно вследствие их исключительно трудной растворимости и, следовательно, необходимо было попытаться перейти к соединениям типа электролитов. Синтез таких соединений представляет особый интерес и для решения вопроса, являются ли аномальные свойства вышеуказанных соединений особенностью соединений типа неэлектролитов или сохраняются и у соединений, хорошо растворимых, типа электролитов?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие ацетамидных соединений платины с этилендиамином

Классическим способом получения соединений двухвалентной платины типа электролитов является действие на неэлектролиты аминами [2]. При этом реакция, в зависимости от числа молекул амина, внедрившихся во внутреннюю сферу комплексного соединения, может привести к образованию соединений, содержащих от одной до четырех молекул амина. Что касается ацетамидных соединений платины, то некоторые их своеобразные свойства и, особенно, наличие во внутренней сфере легко замещаемого кислотного аддента позволяет допустить возможность замещения амином именно этого заместителя. Особый интерес представляет выяснение вопроса, сохранится ли при этом свойственная ацетамидным соединениям платины прочность группировки молекул ацетамида и ацетимида и их взаимная связанность, или, применяя такой амин, как этилендиамин, удастся заместить один из ацетамидов. В соответствии с намеченными задачами для исследования были использованы этилендиамин и аммиак. На основании предыдущих опытов было известно, что на холоду этилен-

диамин почти не реагирует с ацетамидными соединениями платины типа неэлектролитов, а при интенсивном нагревании происходит вытеснение обеих молекул ацетамида с образованием этилендиаминовых соединений платины. Необходимо было попытаться найти такие промежуточные условия, при которых можно было надеяться получить смешанные этилендиаминацетамидные соединения платины. В результате многочисленных опытов удалось найти такие условия и выделить этилендиаминацетамидные соединения платины в виде мелко кристаллических осадков бледно желтого цвета. Следует отметить, что, несмотря на большую аналогию в свойствах и поведении исходных ацетамидных соединений платины, их индивидуальный характер проявляется и при взаимодействии с этилендиамином.

В полном согласии с большой реакционной способностью нитратоимидамидплатины, последняя легко растворяется уже при небольшом нагревании с водным раствором гидрата этилендиамина, взятом в небольшом избытке против эквимолекулярных количеств. Если этилендиамина было взято недостаточно, то при выпаривании раствора наблюдается выделение исходной нитратоимидамидплатины. Все остальные ацетамидные соединения платины растворяются только при длительном нагревании их с этилендиаминовыми растворами. Рекомендуется избегать большого избытка этилендиамина, так как это приводит к образованию этилендиаминовых соединений состава $[PtEn_2]X_2$, где X = Cl, Br, J, CNS.

Приводим данные анализа соединений, полученных действием этилендиамина на: 1) хлороимидамидплатину, 2) нитратоимидамидплатину, 3) бромоимидамидплатину, 4) иодоимидамидплатину, 5) роданоимидамидплатину и 6) нитроимидамидплатину:

	1. Найдено %: Pt 47,54; 48,38; Cl 8,86; 8,40
$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]Cl$.	Вычислено %: Pt 47,89; Cl 8,74
	2) Найдено %: Pt 45,24; 44,50; N 15,40
$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]NO_3$.	Вычислено %: Pt 44,93; N 16,12
	3) Найдено %: Pt 43,81; 42,99; Br 18,65
$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]Br$.	Вычислено %: Pt 43,14; Br 17,73
	4) Найдено %: Pt 38,36; 39,27; 39,29
$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]J$.	Вычислено %: Pt 39,07
	5) Найдено %: Pt 45,12; 45,87
$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]CNS$.	Вычислено %: Pt 45,34
	6) Найдено %: Pt 47,11; N 16,20; 16,60
$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]NO_2$.	Вычислено %: Pt 46,65; N 16,74

На основании данных анализа полученных соединений можно предположить, что при действии этилендиамина на ацетамидные соединения платины типа неэлектролитов происходит внедрение этилендиамина во внутреннюю сферу и вытеснение кислотных аддендов во внешнюю сферу, что можно выразить следующим уравнением:

$$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot X] + En \rightarrow [PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot En]\,X,$$

где X = NO_3; Cl, Br, J, CNS и NO_2.

Несмотря на большую тенденцию этилендиамина занимать два координационных места и замыкать устойчивый пятичленный цикл, в данном случае этилендиамин, повидимому, занимает одно координационное

место, а группировка из ацетамида и ацетимида сохраняется неизменной. Однако этот вопрос нельзя было считать решенным, так как некоторые свойства полученных соединений не подтверждают этого вывода.

Дело в том, что наличие свободной амидной группы в соединениях должно было проявиться в образовании щелочной реакции водных растворов и в повышенной величине электропроводности, а между тем растворы показывают нейтральную реакцию, а величины электропроводности характеризуют соединения как типичные двухионные электролиты. Приводим данные по определению величины электропроводности соединений, любезно выполненные В. М. Изучевской.

Электропроводность водных растворов имидоэтилендиаминамидплатонитрата при 25°:

v в л/моль	μ
250	102,0
500	107,6
1000	111,8
2000	116,9
4000	120,0
8000	124,0

Электропроводность имидоэтилендиаминамидоплатонитрита при 25°:

v в л/моль	μ
500	117,0
1000	121,0
2000	124,3
4000	129,6

Все полученные этилендиаминацетамидные соединения платины проявляют большую аналогию в свойствах, которые в то же время значительно отличаются от свойств ацетамидных соединений платины типа неэлектролитов. В противоположность последним полученные соединения настолько хорошо растворимы, что выделить их удается только из спиртовых растворов. Водные растворы соединений показывают нейтральную реакцию и обнаруживают наличие соответствующих кислотных анионов и комплексных катионов. С хлороплатинитом калия этилендиаминацетамидные соединения платины образуют микроскопические игольчатые кристаллы желтого цвета, трудно растворимые в воде.

Приводим данные анализа соединений, полученных действием хлороплатинита калия на соответствующие: 1) «нитрат», 2) хлорид», 3) «бромид», 4) «иодид», 5) «роданид» и 6) «нитрит».

Найдено %: 1) Pt 53,96; 54,44; Cl 12,83; 13,36
2) Pt 53,74; 54,41; Cl 12,45; 12,88
3) Pt 54,30; 54,36; Cl 12,53; 12,91
4) Pt 54,50; 54,05; 54,02; Cl 13,01
5) Pt 54,42; 54,07; Cl 12,80
6) Pt 54,88; 54,17; Cl 12,82

$[PtNH_2COCH_3NHCOCH_3En]_2[PtCl_4]$. Вычислено %: Pt 54,11; Cl 13,15

На основании полученных данных совершенно бесспорно, что во всех случаях образуется одно и то же производное, состав которого подтверждает тождественность внутренней сферы всех этилендиаминацетамидных соединений платины. Реакция образования хлороплатинитов может быть выражена следующим образом:

$$2\,[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot En]\,X + K_2PtCl_4 \rightarrow 2KX + [PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot En]_2\,[PtCl_4],$$

где $X = NO_3$, Cl, Br, J, CNS и NO_2.

Для окончательного решения вопроса, не произошла ли перегруппировка во внутренней сфере ацетамидных соединений платины типа электролитов, размыкание ацетамидного цикла и замыкание этилендиаминового цикла, необходимо было изучить действие на ацетамидные соединения платины типа неэлектролитов — аммиака, этого типичного амина, занимающего одно координационное место. Возможность получения соединений, аналогичных этилендиаминацетамидным соединениям платины, могло бы служить доказательством отсутствия перегруппировки связей и неизменности группировки ацетамидов.

Взаимодействие ацетамидных соединений платины с аммиаком

Из предыдущих исследований было известно, что хлороимидамидплатина не реагирует с аммиаком даже при длительном нагревании и поэтому для исследования было использовано наиболее реакционноспособное соединение — нитратоимидамидплатина. Опыт показал, что уже при небольшом нагревании с концентрированным аммиаком соединение растворяется с образованием слабо желтых растворов. При выпаривании растворов досуха и обработки сухого остатка спиртом удается закристаллизовать соединение в виде тонких пластинок слабо желтого цвета. Для получения соединений однородного состава необходимо выпаривание аммиачных растворов ацетамидных соединений платины проводить в присутствии избытка аммиака. В противном случае наблюдается обратная реакция и выделяется исходная нитратоимидамидплатина.

Приводим данные анализа.

Найдено %: Pt 50,58; 50,16

$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NH_3]NO_3$. Вычислено %: Pt 49,92

Величина электропроводности, определенная в лаборатории М. М. Якшина сотрудницей В. М. Езучевской, характеризует соединение как двухионный электролит, что вполне согласуется с предполагаемым строением.

v в л/моль	μ
500	91,3
1000	100,5
2000	103,6
4000	106,2
8000	110,4
16000	111,7

Свойства соединения весьма близки к свойствам имидэтилендиаминамидплатонитрата. Водные растворы соединения образуют с хлороплатинитом калия и пикратом натрия микроскопические игольчатые кристаллы желтого цвета, трудно растворимые в воде. Приводим данные анализа хлороплатинита.

Найдено %: Pt 58,27; 59,42; Cl 14,46

$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NH_3]_2[PtCl_4]$. Вычислено %: Pt 58,79; Cl 14,27

Данные анализа производного имидамминамидплатонитрата с пикратом натрия:

Найдено %: Pt 35,00; 35,08

$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NH_3]\,[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Вычислено %: Pt 35,05

Таким образом, на основании опытных данных можно предположить, что при действии аммиака на нитратоимидамидплатину происходит вытеснение кислотного адденда во внешнюю сферу и внедрение аммиака во внутреннюю сферу с образованием соединения, аналогичного имидэтилендиаминамидплатонитрату. Однако представляло интерес выяснить, сохраняется ли характер реакции и при действии аммиака на различные ацетамидные соединения платины типа неэлектролитов. С этой целью было изучено взаимодействие аммиака с соединениями состава

$$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot X], \text{ где } X = Cl, Br, J, CNS, NO_2.$$

В результате многочисленных опытов удалось установить, что все соединения, хотя и с различной степенью трудности, растворяются при нагревании с концентрированным аммиаком с образованием слабо желтых растворов. Особенно трудно растворима хлороимидамидплатина, роданоимидамидплатина и нитроимидамидплатина. Для растворения хлороимидамидплатины необходимо применить многократную обработку осадков концентрированным аммиаком.

Выделить аммиачные ацетамидные соединения платины в чистом виде не удается, так как при выпаривании аммичаных растворов очень легко происходит обратная реакция с выделением исходных соединений. Однако охарактеризовать соединения удалось в виде их производных с пикратом натрия. Соединения представляют микроскопические желтые кристаллы, трудно растворимые в воде.

Суммируя все опытные данные, полученные при изучении действия этилендиамина и аммиака на ацетамидные соединения платины типа неэлектролитов, можно сделать вывод, что характер реакций, повидимому, во всех случаях аналогичен и заключается в вытеснении кислотных аддендов и внедрении во внутренню сферу соответствующего амина. Механизм реакции можно выразить следующим общим уравнением:

$$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot X] + A \rightarrow [PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot A]\, X,$$

где $A = NH_3$ и $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; $X = NO_3$, Cl, Br, J, CNS, NO_2.

Несмотря на то что этилендиамин занимает одно координационное место, этилендиаминацетамидные соединения платины являются более устойчивыми, чем аммиачноацетамидные соединения платины, что совершенно не характерно для комплексных соединений двухвалентной платины. Хорошо известно, что в последних связь аммиака с платиной отличается большой прочностью.

Приводим данные анализа соединений, полученных действием пикрата натрия на: 1) имидоамминамидплатохлорид, 2) имидоамминамидплатобромид, 3) амидоамминамидплатороданид, 4) имидоамминамидплатоиодид, 5) имидоамминамидплатонитрит.

Найдено %: 1) Pt 35,15
2) Pt 35,10
3) Pt 34,75; N 14,59
4) Pt 34,81
5) Pt 35,13;

$[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot NH_3][C_6H_2(NO_2)_3O]$. Вычислено %: Pt 35,05; N 15,07

Данные анализа соединений указывают, что во всех случаях образуется одно и то же производное, состав которого в то же время тождествен с пикратным производным имидамминамидплатонитрата. Таким образом, имеются все основания предполагать, что этилендиамин в ацетамидных соединениях платины занимает одно координационное место.

Большую устойчивость этилендиаминацетамидных соединений платины и своеобразное поведение этилендиамина во внутренней сфере соединений можно отчасти объяснить, если допустить возможность образования водородной связи между азотом свободной группы NH_2 и кислородом сосед-

него ацетамида, что можно представить следующим образом:

$$\left[\begin{array}{ccccc} NHCH_2CH_2NH_2 & & & O & \\ & H & Pt & & CCH_3 \\ & & CH_3CONH...H...NH & & \end{array}\right]X,$$

где $X = NO_3$, Cl, Br, J, CNS, NO_2.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие аминов (этилендиамина и аммиака) на ацетамидные соединения платины типа неэлектролитов, в результате чего доказана возможность перехода от соединений типа неэлектролитов к электролитам.

2. Синтезированы этилендиаминацетамидные и аммиачноацетамидные соединения платины, состав которых может быть выражен следующей формулой: $[PtNH_2COCH_3 \cdot NHCOCH_3 \cdot A]X$, где A=En и NH_3; $X = NO_3$, Cl, Br, J, CNS и NO_2.

3. Высказано предположение, что в этилендиаминацетамидных соединениях платины осуществляется водородная связь между азотом свободной амидной группы и кислородом соседнего ацетамида.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев, Л. А. Назарова, Изв. сектора платины, вып. 28; Изд. АН СССР, 1952.
2. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

А. В. БАБАЕВА и М. А. МОСЯГИНА

О РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРАХ ДИАММИНОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ РАДИАЦИИ

Рядом работ, в том числе и нашими, показано, что спектры поглощения большинства типичных комплексных соединений, таких, как соединения платиновых металлов, кобальта и хрома, в видимой и ультрафиолетовой областях состоят из двух или трех полос. Иногда полосы поглощения в видимой области отсутствуют — вещество бесцветно, или в ультрафиолете имеет место непрерывное, бесструктурное поглощение.

Можно считать установленным, что частоты максимумов второй полосы, лежащей в ультрафиолетовой области, вызывают в веществе своего рода неполную, обратимую диссоциацию заместителя и могут служить мерой прочности координационной связи. Эти частоты, например, вызывают разложение триоксалатокобальтиата калия, ускоряют гидролиз оксалатопентамминкобальтисульфата и образование пентамминхлорида платины. Число таких известных фотохимических реакций, однако, для комплексных соединений пока невелико.

Классическое соединение — цис-дихлородиамминплатина $[(NH_3Cl)_2Pt]$, или так называемая соль Пейроне, является довольно устойчивым в различных условиях соединением; оно разлагается при температуре 340° с предварительным превращением при 290° в транс-изомер [1]; не подвергается как в растворе, так и в кристаллах видимым изменениям на свету; в водном растворе гидратируется и гидролизуется, на что указывает возрастание электропроводности во времени [2], однако из подкисленного раствора соединение может быть легко перекристаллизовано с нагреванием почти до кипения.

Спектр поглощения цис-дихлородиаммина в видимой и ультрафиолетовой области изучался Лифшицем и Розенбомом [3] в 1921 г. Они нашли, что соединение имеет только одну полосу абсорбции с максимумом при 3700 Å. По нашим данным [4], спектр цис-дихлородиаммина платины в этой области состоит из трех полос с максимумами при 3660, 3080 и 2730 Å. Если, действительно, поглощение фотонов с ультрафиолетовыми частотами связано с разрыхлением связи центральный атом — заместитель, то можно предположить, что при облучении цис-дихлородиаммина платины этими частотами в присутствии воды возможно в первую очередь усиление гидролиза.

Мы поставили задачей исследования установить, действительно ли в растворе этой соли под воздействием ультрафиолетовой радиации имеют место фотохимические реакции, к чему они приводят и какие частоты за это ответственны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенный вод ый раствор цис-дихлородиаммина $[(NH_3Cl)_2Pt]$ (растворимость при 25°—0,25%) облучался в кварцевом сосуде нефильтрованным светом ртутной кварцевой лампы. Через 20—30 мин. после начала опыта из раствора стал выпадать черный аморфный осадок, по виду по-

хожий на металлическую платину. Он совершенно не растворим в воде и серной кислоте, но растворяется в разбавленной соляной кислоте не только при нагревании, но и на холоду. По мере облучения исходного раствора кислотность его повышается. Повышается, естественно, и температура в реакционном сосуде. Проведение опыта в специальном кварцевом сосуде с водяным охлаждением и перемешиванием показало, что понижение температуры содействует увеличению скорости образования черного осадка.

Известно, что при действии коротковолнового ультрафиолета на воду образуется перекись водорода, что в нашем опыте без охлаждения можно было констатировать по обильному выделению кислорода. Предположение об окислении диаммина платины по уравнению:

$$Cl_2Pt(NH_3)_2 + H_2O_2 \longrightarrow Cl_2Pt(NH_3)_2(OH)_2$$

было бы уместно, если бы свойства образовавшегося соединения не отличались резко от свойств дихлородигидроксодиамминплатины, обладающей бледно желтой окраской. Продукты же гидролиза диамминов также отличаются иными свойствами. Итак, следовательно, ни гидролиз, ни окисление перекисью водорода дихлородиаммина платины порознь не приводит к образованию черного вещества и его появление следует, возможно, приписать тому и другому процессу одновременно при участии энергии ультрафиолетовых лучей.

Какие же частоты ответственны за эту реакцию и что представляет собой образовавшееся вещество? При применении светофильтра из раствора хлористого кобальта в ацетоне, поглощающего свет с длинами волн короче 3000 Å, изменение раствора даже при многочасовом облучении не наступает. Также не образуется черное вещество и при облучении через светофильтр из раствора хлористого никеля, пропускающего только участок длин волн между 2300 и 2500 Å. Короче говоря, активными для исследуемого соединения являются, очевидно, частоты, соответствующие длинам волн, лежащим между 2500—3000 Å, т. е. именно тем, поглощение которых обуславливает появление в спектре полосы абсорбции с максимумом при 2730 Å, а также длинам волн короче 1900 Å, вызывающим фотохимическую реакцию образования из воды перекиси водорода.

Для установления состава образовавшегося соединения черный осадок отфильтровывался, тщательно промывался кипящей водой для удаления следов исходной соли и анализировался. В исследуемом веществе определялась платина — восстановлением навески вещества выпариванием с серной кислотой и последующим прокаливанием; хлор, в виде хлористого серебра, из навески, восстановленной спеканием с содой, и азот — сожжением микронавески. При определении воды высушиванием было установлено, что она непрерывно улетучивается с ростом температуры от 50 до 200° и выше. Следовательно, можно предположить, что она удаляется и из внутренней сферы.

Результаты анализа

Найдено %: Pt 70,30; 70,74; 70,10; среднее 70,38
Найдено %: Cl 9,25 9,13; 9,41; среднее 9,26
Найдено: %: N 5,14; 5,21; среднее 5,18

Является ли исследуемое вещество электролитом или нет, выяснить не удалось, так как невозможно было определить его электропроводность из-за нерастворимости в воде.

При растворении черного осадка в разбавленной соляной кислоте получается вишнево-красный раствор, из которого при нагревании на водяной бане в течение 30 мин. выделяются кристаллы хлороплатината аммония; из сконцентрированного же на водяной бане раствора спиртом извлекается трихлороамминоплатоат аммония — $NH_4[NH_3Cl_3Pt]$. Состав этих соединений подтвержден анализом на платину.

Найдено %: Pt 44,01; 44,25
$(NH_4)_2PtCl_6$. Вычислено %: Pt 43,94.

Найдено %: Pt 55,56
$NH_4[NH_3Cl_3Pt]$. Вычислено %: Pt 55,05

Из солянокислого раствора моноаммин был выделен также раствором $[(NH_3)_4Pt]Cl_2$ в виде тетрамминовой соли $[(NH_3)_4Pt][NH_3Cl_3Pt]_2$, представляющей светлокоричневые чешуйчатые кристаллы.

Найдено %: Pt 64,75; 64,60; 65,12
$[(NH_3)_4Pt][NH_3Cl_3Pt]_2$. Вычислено: %: Pt 64,71

При окислении хлором взмученного в воде исследуемого соединения оно изменяет свою окраску на коричневую. Из раствора коричневого вещества в соляной разбавленной кислоте хлористый аммоний осаждает хлороплатинат, а из маточного раствора выкристаллизовываются желтые призмы $NH_4[NH_3Cl_5Pt]H_2O$ с содержанием платины — 48,56% и воды — 3,66%. Вычислено же из формулы — платины 47,96% и воды 4,23%.

Из приведенных опытов следует, что в состав соединения, образовавшегося в результате воздействия ультрафиолетовой радиации на раствор соли Пейроне, входит двух- и четырехвалентная платина. Для установления их соотношения в этом образовании было произведено количественное окисление последнего раствором марганцевокислого калия. Для этого к навеске соединения по каплям приливалась разбавленная (1 : 2) соляная кислота до растворения, причем реакционная смесь подогревалась на водяной бане. Затем, как обычно, добавлялась серная кислота и раствор титровался перманганатом потенциометрически.

Найдено %: Pt 51,87; 53,63; среднее 52,70

Так как содержание платины в исследуемом веществе 70, 38%, то, следовательно, соотношение $Pt^{IV} : Pt \sim 1 : 3$ и отношение $Pt : Cl : N \sim 4 : 3 : 3$.

Из сопоставления результатов анализа и свойств продукта облучения цис-дихлородиамминплатины следует сделать вывод, что он представляет, видимо, многоядерное соединение двух- и четырехвалентной платины, содержит кристаллизационную воду, при определении которой высушиванием одновременно удаляется и часть воды из внутренней сферы, где она фиксирована в виде гидроксильных групп при атомах платины. Удивительного в таком поведении гидроксилов ничего нет, так как оно свойственно радикалу гексагидроксокислоты $[Pt(OH)_6]^{--}$, представленному в этом соединении. Повидимому, атомы двухвалентной платины связаны с атомом четырехвалентной оловыми мостиками, которые рвутся при реакции с соляной кислотой.

Этому соединению, весьма вероятно, следует придать следующее строение:

```
[      NH3        OH  OH  OH           NH3     ]
        |           \  |  /             |
OH — Pt ---- OH — Pt — OH ---- Pt — OH
        |              |                |
       Cl             OH               Cl       ] H2·H2O
                       |
           NH3 ---- Pt — Cl
                       |
                      OH               ]
```

Соединение приведенного строения должно содержать: платины — 70,27%; хлора — 9,26%; азота — 3,78%; найдено анализом: платины — 70,38%; хлора — 9,37%; азота — 5,21%.

Облучение ультрафиолетовыми лучами моноаммина $K[NH_3Cl_3Pt]$ привело также к соединению аналогичного состава.

Найдено %: Pt 70,30; 70,17; Cl 8,31

В растворе трансдихлородиамминплатины, характеризующемся по нашим данным [4] спектром поглощения с максимумами полос абсорбции при 3760, 3170 и 2730 Å, при воздействии ультрафиолетовой радиации также имеет место реакция, приводящая к образованию осадка коричневого цвета. Однако скорость этой реакции настолько мала, что потребовалось двухмесячное облучение раствора, чтобы накопить достаточное для исследования количество вещества.

Это вещество, как и предыдущее вещество, растворяется в разбавленной соляной кислоте, из которой при прибавлении хлористого аммония выпадает хлороплатинат аммония, а при действии раствора тетрамминплатохлорида $[(NH_3)_4Pt]Cl_2$ — смесь соли Магнуса — $[(NH_3)_4Pt][PtCl_4]$, $[(NH_3)_4Pt][NH_3Cl_3Pt]_2$ и $[(NH_3)_4Cl_2Pt]Cl_2$, которые образуются в результате следующих реакций:

1. $H_2PtCl_6 + [(NH_3)_4Pt]Cl_2 \rightarrow [(NH_3)_4Pt][PtCl_4] + [(NH_3)_4Cl_2Pt]Cl_2 + HCl$;

2. $[NH_3Cl_3Pt]^- + [(NH_3)_4Pt]^{++} \rightarrow [(NH_3)_4Pt][NH_3Cl_3Pt]_2$.

Данные анализа коричневого соединения:

Найдено %: Pt 70,24; 70,20; 70,16
Найдено %: Cl 8,70; 8,89
Найдено %: N 4,16; 4,15

Титрование марганцевокислым калием дало соотношение $Pt^{IV} : Pt^{II} \sim 1 : 3$. Этому соединению мы считаем возможным приписать строение, аналогичное полученному из цис-дихлородиамминплатины:

```
[          Cl         OH  OH  OH          Cl            ]
            |           \  |  /            |
NH3 --- Pt --- OH — Pt — OH ---- Pt ---- NH3
            |              |               |
           OH             OH              OH           ] ·H2·H2O
                           |
                  Cl — Pt — OH
                           |
                          NH3                          ]
```

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в растворах цис- и транс-дихлородиамминплатины под воздействием ультрафиолетовой радиации имеет место, видимо, образование многоядерного соединения двух- и четырехвалентной платины с оловыми мостиками.

2. Активными являются частоты, соответствующие полосе поглощения этих соединений с максимум при 2730 Å.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Николаев, Докторская диссертация, 1940.
2. И. И. Черняев и М. М. Якшин, Изв. сектора платины, вып. 17, 29, (1940).
4. I. Liefschitz u. E. Rosenbohm, Z. phys. Chem. 97, 1 (1921).
3. А. В. Бабаева, ДАН 40, № 4, 167 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

А. М. РУБИНШТЕЙН и Г. В. ДЕРБИШЕР

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ С ДИАЛЛИЛАМИНОМ

Первые сведения о комплексных соединениях платины с ненасыщенными молекулами относятся к 1829 г. При обработке хлористой платины винным спиртом и затем хлоридами калия или аммония Цейзе получил кристаллические соли, химический состав которых он выразил формулой $Me[PtC_2H_4Cl_3]\cdot H_2O$. В свое время существование этих соединений у ряда химиков вызвало сомнения, и вскоре эти соединения были совсем забыты. Существование соединений, описанных Цейзе в 1829 г., нашло подтверждение в 1861 г., когда оказалось, что газ, выделяющийся при нагревании подобных соединений, есть этилен C_2H_4.

В 1868 г. Бирнбаум получил соль $Me[PtC_2H_4Cl_3]H_2O$ прямым синтезом из этилена и хлористой платины. Далее, ряд исследователей с бо́льшим или меньшим успехом занимался вопросом получения аналогичных соединений. Крупнейшей из этих работ, быть может, следует считать исследования Иергенсена, которыми еще раз была подтверждена правильность формул Цейзе и установлена аналогия свойств солей $Me[PtC_2H_4Cl_3]$ и солей $Me[PtaX_3]$, где a — амины, а X — Cl, Br и т. д.

Эти аналогии, не отмечая и не учитывая особенностей этиленовых соединений, ставили их в общий ряд аммиакатов. Многочисленные работы ряда других исследователей по соединениям платины с гомологами этилена и ненасыщенными ароматическими соединениями дали возможность заключить о существовании особого класса соединений этого типа. Однако отсутствие систематичности и целенаправленности этих исследований, а иногда и недостаточная тщательность эксперимента мешали установлению места этих соединений в общем ряду комплексных соединений.

Первое полное и систематическое исследование комплексных соединений платины с ненасыщенными молекулами было выполнено в Институте общей и неорганической химии им. Курнакова Черняевым [1] и Гельман. В дальнейшем в обширной работе Гельман [2] синтезировала и исследовала соединения платины с этиленом и некоторыми его гомологами, с соединениями типа бутадиена, диаллилом и окисью азота и углерода и др. При этом была установлена повышенная транс-активность заместителей, в молекуле которых содержатся двойные связи. Для соединений, содержащих две двойные связи, было установлено, что обе связи могут отдельно участвовать в координационном присоединении. При этом молекула ненасыщенного соединения не образует цикла с центральным атомом. В этой работе было показано, что все исследованные ненасыщенные молекулы образуют комплексные соединения только с двухвалентной платиной и констатирована невозможность получения соединений, содержащих во внутренней сфере две или более ненасыщенные молекулы, а также и невозможность образования ими замкнутых циклов с платиной.

Проведенные ранее Рубинштейном [3, 4] исследования комплексных соединений платины со сложными аминами (α- и β-аминопиридинами, галоидоаминопиридинами) также не привели к получению соединений,

содержащих во внутренней сфере цикл. Все амины занимали одно координационное место.

Настоящая работа посвящена исследованию комплексных соединений платины с диаллиламином. Изучение комплексных соединений этого типа имеет значение в связи с вопросом циклообразования в комплексных соединениях. Диллиламин, как заместитель, в данном случае представляет особый интерес, так как является соединением ненасыщенным. До сих пор для комплексных соединений платины не наблюдалось случая замыкания цикла ненасыщенными молекулами. В случае диаллиламина можно было предположить возможность получения циклически построенных комплексных соединений, так как здесь в координационном присоединении могут участвовать как азот NH-группы, так и двойные связи.

В результате проведенных исследований установлено, что при определенных условиях диаллиламин образует с платиной устойчивые, циклически построенные комплексные соединения. Определены свойства этих соединений, изучены реакции внутрисферного замещения, а также условия размыкания и обратного замыкания диаллиламинового цикла. В процессе работы найдено, что диаллиламин дает циклически построенные комплексные соединения при взаимодействии только с хлороплатинитом аммония и только в нейтральной среде. В кислой среде, а также с хлороплатинитом калия взаимодействие диаллиламина протекает совершенно иначе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Изучение реакции действия диаллиламина на хлороплатинит аммония

К насыщенному нейтральному раствору хлороплатинита аммония на холоду прибавляют рассчитанное количество диаллиламина по реакции

$$(NH_4)_2PtCl_4 + [CH_2 = CHCH_2]_2\,NH \rightarrow [(CH_2 = CHCH_2)_2NHCl_2Pt] + 2NH_4Cl,$$

на одну молекулу хлороплатинита аммония одна молекула диаллиламина [в дальнейшем в формулах диаллиламин $(CH_2{=}\,CHCH_2)_2NH$ обозначается буквой D]. Диаллиламиндихлороплатина DCl_2Pt в виде темножелтого осадка начинает выделяться сразу же после сливания растворов. Соль отфильтровывают и высушивают в эксикаторе при обычной температуре, так как при повышенных температурах все диаллиламиновые соединения разлагаются. После отфильтровывания темножелтой соли из фильтрата происходит выделение второй соли — светложелтой. По данным кристаллооптического анализа установлено, что обе соли не содержат примесей и имеют показатели преломления: темножелтая — 1,68; светложелтая — 1,72.

По данным химического анализа установлено, что обе соли имеют одно и то же содержание платины, хлора и азота. Так, если для темножелтой соли найдено: Pt 53,57; 53,67%; Cl 19,90; 19,87% и N 5,04%, то для светложелтой соли, выделяющейся во вторую фазу реакции между диаллиламином и хлороплатинитом аммония найдено Pt 53,51; 53,30%; Cl 19,29% и N 4,18; 4,57%.

Для соединения формулы DCl_2Pt рассчитано: Pt — 53,78%; Cl 19,52%; N 3,85%. Несмотря на одинаковый процентный состав, обе соли различаются окраской и растворимостью (темножелтая — плохо смачивается водой и нерастворима; растворимость светложелтой соли составляет 0,040 г в 100 г раствора), показателями преломления (темножелтая 1,68; светложелтая 1,72) и цветом. По аналогии с реакцией взаимодействия хлороплатинита аммония с аммиаком, в результате которой образуется цис-диаминдихлороплатина $(NH_3Cl)_2Pt$ и ее димер $[4NH_3Pt][PtCl_4]$, мы предположили, что и в данном случае имеет место образование мономера: темножелтой соли DCl_2Pt

и ее димера $[D_2Pt][PtCl_4]$ — светложелтой соли. Последнее предположение было подтверждено получением соли $[D_2Pt][PtCl_4]$ при добавлении хлороплатинита к раствору, полученному действием избытка диаллиламина на DCl_2Pt. Для доказательства тождества обеих солей мы определили также их растворимость. Соответствующие значения растворимости — 0,040 и 0,035 г в 100 г раствора.

Таким образом, при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония в нейтральной среде получены два соединения DCl_2Pt и $[D_2Pt][PtCl_4]$, в которых диаллиламин занимает два координационных места, и, следовательно, образует цикл.

Реакция диаллиламиндихлороплатины с аммиаком и пиридином. Изучение реакций диаллиламиндихлороплатины DCl_2Pt с аммиаком и пиридином явилось подтверждением существования и прочности диаллиламинового цикла. При осторожном нагревании DCl_2Pt с аммиаком или пиридином происходит растворение соли с образованием красновато-коричневого (в случае аммиака) илм коричневато-желтого (в случае пиридина) раствора. При испарении этих растворов были получены темнокоричневая и оранжево-красная соли. Считая, что взаимодействие диаллиламиндихлороплатины с аминами протекает по уравнению

$$DCl_2Pt + 2a = D\,2aPtCl_2,$$

где a = NH_3, Py, для полученных солей

	Найдено %:	Pt 49,01; 48,19;	Cl 18,17; 18,40;	N 10,49; 10,20
$D(NH_3)_2PtCl_2$.	Вычислено %:	Pt 49,14;	Cl 17,84;	N 10,57
	Найдено %:	Pt 37,35;	Cl 14,10;	N 8,74; 8,62
DPy_2PtCl_2.	Вычислено %:	Pt 37,43;	Cl 13,59;	N 8,05

Оба смешанных аминодиаллиламиновых соединения получаются также при нейтрализации растворов $D(NH_3)_2PtCl_2$ и DPy_2PtCl_2 соляной кислотой. Кроме того, они выделены и охарактеризованы также в виде хлороплатинитов состава $[D2aPt][PtCl_4]$.

Реакция диаллиламиндихлороплатины DCl_2Pt с тиомочевиной. Насыщенный раствор тиомочевины (безразлично, взято ли рассчитанное количество тиомочевины или ее избыток) при действии на диаллиламиндихлороплатину DCl_2Pt вызывает растворение соли с образованием раствора темного красно-коричневого цвета. При испарении этого раствора выделяется темный осадок; его тщательно промывают спиртом от избытка тиомочевины. В сухой соли химическим анализом найдено: Pt 37,60%; 37,73% и N 13,83%. Предполагая, что реакция между тиомочевиной и DCl_2Pt протекает по уравнению

$$DCl_2Pt + 2ThiO = D\,2ThiOPtCl_2,$$

вычисляем для $D2ThiOPtCl_2$ в %: Pt 37,88; N 13,59. Таким образом, даже при действии тиомочевины диаллиламиновый цикл не разрушается.

Действие соляной кислоты на DCl_2Pt и размыкание диаллиламинового цикла. В соединениях, о которых речь шла выше, диаллиламин занимает два координационных места. Существенный интерес представляло нахождение условий получения таких соединений, где диаллиламин занимал бы одно координационное место. С этой целью изучалась реакция действия соляной кислоты на диаллиламиндихлороплатину DCl_2Pt и на смешанный аммиачнодиаллиламиновый тетрамин $D(NH_3)_2PtCl_2$. Было найдено, что соляная кислота концентрации 1 : 2 при кипячении с DCl_2Pt производит размыкание диаллиламинового цикла. При этом получается соединение, отвечающее составу $HDCl_3Pt$, где диаллиламин входит в комплексный анион. Химический анализ полученного соединения дал следующие результаты:

Найдено % Pt 48,98; 49,52; 48,78; 49,47; Cl 27,23; 26,75; N 3,51; 3,76
$HDCl_3Pt$. Вычислено % Pt 48,83; Cl 26,66; N 3,50

При действии хлорида тетраммина $[4NH_3Pt]Cl_2$ на солянокислый раствор DCl_2Pt выпадает соль $(4NH_3Pt][DCl_2Pt]_2$; ее состав был установлен химическим анализом:

Найдено %: Pt 55,73; 55,15; N 7,44
$[4NH_3Pt][DCl_3Pt]_2$. Вычислено %: Pt 55,21; N 7,92

Присутствие в этой соли катиона $[4NH_3Pt]^{++}$ легко обнаруживалось при ее кипячении с хлороплатинитом. При этом образуется характерная зеленая соль состава $[4NH_3Pt][PtCl_4]$. Таким образом, при кипячении с HCl концентрации 1 : 2 диаллиламиновый цикл размыкается.

Были изучены реакции полученного моноамина (I) $HDCl_3Pt$ с аммиаком, тиомочевиной и щелочью.

а) Реакция с аммиаком. При осторожном нагревании соединения $HDCl_3Pt$ с аммиаком происходит растворение соли. При испарении полученного раствора выделяется темнокоричневый осадок. Осадок не является однородным, поэтому определить его состав невозможно. При действии воды часть осадка растворяется. Если на раствор подействовать хлороплатинитом аммония, выпадает осадок. Мы предположили, что реакция между аммиаком и моноамином (I) $HDCl_3Pt$ протекает следующим образом:

$$HDCl_3Pt + 4NH_3 \rightarrow D(NH_3)_3PtCl_2 + NH_4Cl$$

и далее

$$D(NH_3)_3PtCl_2 + (NH_4)_2PtCl_4 = (D(NH_3)_3Pt][PtCl_4] + 2NH_4Cl.$$

Химический анализ подтверждает наше предположение:

Найдено %: Pt 57,12; 57,24; N 7,89
$[D(NH_3)_3Pt][PtCl_4]$. Вычислено %: Pt 57,67; N 8,23

При действии аммиака на моноамин (I) $HDCl_3Pt$ получается смешанный тетрамин, в котором диаллиламин также занимает одно координационное место.

б) Реакция с тиомочевиной. Насыщенный раствор тиомочевины уже на холоду частично растворяет моноамин $HDCl_3Pt$, однако для полного растворения смесь следует нагреть до кипения. После растворения раствор свободно испаряется. Выделившийся осадок тщательно промывается спиртом от избытка тиомочевины. Цвет осадка лимонно-желтый. Реакция протекает по уравнению:

$$HDCl_3Pt + 4ThiO \rightarrow 4ThiOPtCl_2 + D \cdot HCl.$$

Найдено %: Pt 34,16; 33,69; Cl 12,90; N 18,68
$4ThiOPtCl_2$. Вычислено %: Pt 34,23; Cl 12,43; N 19,03

Соль хорошо растворима в воде. Водный раствор, подкисленный HNO_3 с азотнокислым серебром, сейчас же дает осадок хлористого серебра. Таким образом, в соединении, в котором диаллиламин не образует цикла, при действии тиомочевины происходит полное вытеснение диаллиламина из внутренней сферы.

в) Реакция со щелочью и замыкание цикла. Если на сухую соль $HDCl_3Pt$ подействовать 5%-ным NaOH и смесь нагреть на водяной бане, то происходит замыкание диаллиламинового цикла с образованием диаллиламиндихлороплатины DCl_2Pt. Проведение этой реакции представляет значительные трудности. Если нагревать реакцион-

ную смесь до полного превращения моноамина, то часть получающегося диаллиламиндихлорида переходит в гидроксосоль, в противном случае часть моноамина остается непрореагировавшей и это влияет на результат анализа:

Найдено %: Pt 52,89; Cl 21,08
DCl_2Pt. Вычислено %: Pt 53,73; Cl 19,52
В исходном моноамине $HDCl_3Pt$ %: Pt 48,83; Cl 26,61%

Таковы свойства соединения, получающегося при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитом аммония в нейтральной среде.

Действие соляной кислоты на смешанный аминодиаллиламиновый тетрамин состава $D(NH_3)_2PtCl_2$. На основании исследования реакции расщепления диаллиламиндихлорида платины соляной кислотой, приводящей к размыканию диаллиламинового цикла, представляло интерес провести исследование взаимодействия с HCl аминодиаллиламиновых соединений, в частности $D(NH_3)_2PtCl_2$. Опыты дали положительные результаты. Было установлено, что при действии соляной кислоты на тетрамин состава $D(NH_3)_2PtCl_2$ в зависимости только от времени нагревания происходит отщепление одной или двух молекул аммиака без разрушения цикла. При этом соответственно получаются соединения триаминового и диаминового рядов состава $DNH_3ClPtCl$ и DCl_2Pt. Соответствующие реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

$$D(NH_3)_2PtCl_2 \xrightarrow{HCl} DNH_3ClPtCl + NH_4Cl; \quad (1)$$

$$D(NH_3)_2PtCl_2 \xrightarrow{2HCl} DCl_2Pt + 2NH_4Cl. \quad (2)$$

Для соединения, получающегося по первой из приведенных реакций, по данным химического анализа:

Найдено %: Pt 51,01; 50,86; 51,97; N 6,60; 7,41
$DNH_3ClPtCl$. Вычислено %: Pt 51,33 N 7,36

Для соединения, получающегося по второй реакции:

Найдено: % Pt 53,77; 53,66; 53,50; Cl 20,16; 20,44
DCl_2P. Вычислено %: Pt 53,73; Cl 19,52

Обе реакции проводятся при осторожном нагревании тетрамина $D(NH_3)_2PtCl_2$ с соляной кислотой. Отщепление первой молекулы аммиака идет особенно быстро и легко. Возможно, это связано с тем, что эта молекула аммиака находится в трансположении к двойной связи.

II. Взаимодействие диаллиламина с хлороплатинитом аммония или калия в кислой среде и получение моноамина (II) $HDCl_3Pt$

Действие диаллиламина на хлороплатинит калия в нейтральной среде не приводит к получению каких-либо определенных соединений. При добавлении диаллиламина к подкисленному раствору хлороплатинита аммония [0,5 г $(NH_4)_2PtCl_4$ + 4 мл H_2O + 2 мл концентрированной HCl] только через сутки образуется ярко желтая соль. По данным кристаллооптического анализа соль однородна.

Найдено %: Pt 48,48; Cl 26,53; N 4,14

Отношение Cl/Pt=3 и N/Pt=1,1.

Совершенно аналогично протекает реакция в кислой среде между диаллиламином и хлороплатинитом калия. Осадок имеет ярко желтый цвет и содержит 48,83% Pt, 26,77% Cl и 3,99% N. Здесь также отношение Cl/Pt = 3 и N/Pt = 1.

Сравнивая эти результаты с результатами анализов соли $HDCl_3Pt$, получающейся при расщеплении диаллиламиндихлороплатины соляной кислотой, мы пришли к убеждению, что и в данном случае имеет место образование моноамина $HDCl_3Pt$, который мы обозначаем цифрой (II), имея в виду способ его получения. В этом же нас убеждает и сравнение соответствующих показателей преломления обеих солей. Так, для моноамина $HDCl_3Pt$ (I) : *Ng* 1, 765; *Np* 1,680, а для моноамина $HDCl_3Pt$ (II): *Ng* 1,767; *Np* 1,680.

Моноамин (II) дает те же реакции внутрисферного замещения, как и моноамин (I). Для сравнения мы приводим результаты соответствующих опытов; а) реакция с аммиаком протекает совершенно аналогично, и полученная соль выделяется в виде хлороплатинита. В полученной соли найдено: Pt 57,77% и N 8,14%; б) с тиомочевиной в тех же условиях образуется лимонно-желтая соль, в которой найдено Pt 34,16%; в) с 5%-ным раствором щелочи получена темножелтая соль, которая содержит Pt 53,38% Cl 18,68%.

Отсюда можно сделать вывод, что как при расщеплении диаллиламиндихлороплатины DCl_2Pt соляной кислотой, так и при взаимодействии диаллиламина с хлороплатинитами аммония или калия в кислой среде образуется одно и то же соединение — моноамин $HDCl_3Pt$.

Особого внимания заслуживает экспериментально наблюдаемый факт неодинакового взаимодействия с диаллиламином хлороплатинитов аммония и калия в нейтральной среде.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция действия диаллиламина на хлороплатинит аммония в нейтральной среде. Показано, что при этом образуются соединения — мономер DCl_2Pt и димер $[D_2Pt][PtCl_4]$. В этих соединениях диаллиламин занимает два координационных места и образует цикл.

2. Высказано предположение, что присоединение диаллиламина к платине с образованием цикла происходит за счет азота NH-группы и двойной связи.

3. Показано, что при действии тиомочевины на DCl_2Pt образуется соединение $D2ThiOPtCl_2$, что подтверждает прочность диаллиламинового цикла. Получение смешанных аминодиаллиламиновых соединений является также доказательством прочности диаллиламинового цикла.

4. Изучена реакция действия концентрированной HCl на DCl_2Pt и доказана возможность размыкания цикла с образованием соединения $HDCl_3Pt$, где диаллиламин занимает одно координационное место. Изучение реакции взаимодействия этого соединения с тиомочевиной показывает, что диаллиламин, занимающий одно координационное место, легко вытесняется из внутренней сферы с образованием соединения $4ThiOPtCl_2$.

5. Изучена реакция взаимодействия диаллиламина с хлороплатинитами в кислой среде. Показано, что получается соединение $HDCl_3Pt$, идентичное с соединением $HDCl_3Pt$, получающимся кипячением DCl_2Pt с концентрированной HCl.

6. Найдены условия реакции, при которых действие щелочи приводит к обратному замыканию цикла в соединении $HDCl_3Pt$.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
28. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и А. Д. Гельман, Изв. Ин-та платины, вып. 14, стр. 77, Изд. АН СССР, 1937.
2. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд. АН СССР, М.— Л., 1945.
3. А. М. Рубинштейн, ДАН 20, № 7—8, 581 (1938).
4. А. М. Рубинштейн, ДАН 26, № 4, 380 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

Г. Б. БОКИЙ, Э. А. ГИЛИНСКАЯ

О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$

Согласно координационной теории ион $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$ должен был бы существовать в виде двух форм: цис и транс. Однако известен только один изомер. По вопросу о строении этого иона имеются противоречивые сведения. В пользу цис-конфигурации говорят следующие факты:

1) Спектр поглощения $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ в видимой и ультрафиолетовой области состоит из трех характерных полос. Такую же абсорбцию, с равным числом и положением полос, показывает транс-динитротетрамминкобальтихлорид, в то время как у цис-динитротетрамминхлорида третья полоса отсутствует. Также исчезает третья полоса и у соединения $NH_4[Co(NH_3)_2C_2O_4(NO_2)_2]$, получаемого из $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ взаимодействием со щавелевой кислотой. Сравнение спектров этих четырех соединений [1] заставило предположить, что присутствие третьей полосы вызвано координатной связью NO_2— Co — NO_2 и что у соединения $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ лишь $2NO_2$-группы находятся в транс-положении.

2) Действием щавелевой кислоты получены [2] два изомера соединения $[Co(NH_3)_2C_2O_4(NO_2)_2]_2Ba$, один из которых расщепляется при помощи стрихнина на оптически активные изомеры. Этот факт легко объясняется цис-строением комплекса:

$$\left[\begin{array}{c} NH_3,\ H_3N,\ NO_2 \\ O_2N,\ NO_2 \\ NO_2 \end{array}\right]' \xrightarrow{C_2O_4''} \left[\begin{array}{c} NH_3,\ H_3N,\ NO_2 \\ O_2N,\ C_2O_4 \end{array}\right]' \ (I) \qquad \left[\begin{array}{c} NH_3,\ H_3N,\ C_2O_4 \\ O_2N \\ NO_2 \end{array}\right]' \ (II)$$

Изомер (II), обладая асимметричным строением, способен к расщеплению на оптические антиподы.

В пользу транс-конфигурации говорят следующие факты:

1) Реакция с этилендиамином [3] дала в качестве единственного продукта $[Co(NO_2)_3(NH_3)En]$. В случае цис-положения этилендиамин вытеснил бы две соседние молекулы NH_3. 2) Несмотря на неоднократные попытки не удалось расщепить на оптические антиподы диоксалатзамещенное тетранитродиамминкобальтиата [3], что говорит о симметричном строении диоксалата. Асимметричный диоксалат должен получиться при цис-положении групп NH_3 в тетранитродиаммине. 3) Исследование и сравнение спектров поглощения ряда нитроаммиачных соединений трехвалентного кобальта в области длин волн 320—350 mμ (вторая полоса спектра) привело [4] при учете как величины поглощения, так и длины волны максимума поглощения к выводу о наличии в ионе $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$ двух связей NO_2— Co — NO_2. 4) Рентгеноструктурное исследование

$Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ [5] установило транс-конфигурацию в кристаллах этого соединения.

Противоречивые данные о строении иона $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$ заставило Черняева в 1927 г. [6] предположить, что одни исследователи имели дело с одним изомером, а другие — с другим. Однако это предположение опровергается постоянством гониометрических констант, приводимых авторами обеих групп исследований.

Критическому обсуждению в литературе подверглись лишь наиболее ранние работы (до 1923 г. включительно) и почему-то незамеченными оказались два последние исследования, указывающие на транс-положение групп NH_3 в комплексе $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$. Анализ же более ранних работ заставлял склоняться к предположению цис-строения, так как доказательства транс-строения признавались неубедительными. Так, например, ход реакции с этилендиамином Гринберг объясняет [7] подвижностью соседних групп NH_3 и NO_2 в комплексе цис-изомера. Неудачу же расщепления диоксалатпроизводного можно объяснить недостаточно совершенной постановкой эксперимента [8]. Этой точки зрения, т. е. признания убедительными доказательства лишь цис-строения, придерживаются авторы некоторых химических справочников [8], а также авторы недавно опубликованных монографий по строению комплексных соединений [7,9].

Таким образом, в химии комплексных соединений утвердился взгляд, признающий цис-конфигурацию в тетранитродиамминкобальтиате. Появление новых работ, спектральной и, в особенности, рентгеновской [5], заставляет критически отнестись к этому выводу и проанализировать доказательства цис-строения комплекса $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$. Достаточно обратить внимание на то, что эти утверждения базируются на свойствах соединений типа $Me[Co(NO_2)_2(NH_3)_2C_2O_4)]$, получаемых из тетранитродиаммина взаимодействием со щавелевой кислотой. При этом предполагается отсутствие внутрисферных перегруппировок в течение химической реакции. Однако такое предположение никогда не проверялось для этого типа соединений. Обратное предположение, об изомеризации комплекса при действии щавелевой кислоты, позволяет понять существование противоречивых сведений о строении комплексного иона $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$.

Обоснованность этого предположения зависит от убедительности фактов, свидетельствующих в пользу транс-строения комплекса. Неубедительность двух первых доказательств рассмотрена выше. Что касается спектральной работы 1937 г. [4], то ее недостатком является сравнительный метод, позволяющий делать те или иные заключения только на основании аналогий в спектре поглощения. Наиболее достоверным методом исследования в данном случае является рентгеноструктурный. Рентгеновское исследование $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ [5] установило транс-строение комплекса. Однако анализ этой работы обнаруживает, что автор исходил из заранее предполагаемой им транс-модели комплекса и не рассмотрел всех возможностей расположения атомов в кристаллической решетке. Потому для определения строения комплекса $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$ нами была предпринята проверка определения структурного типа $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ и проведено определение структурного типа $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Повторное определение структурного типа $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$

Соединение $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ было получено из аналогичной аммонийной соли реакцией обмена. При кристаллизации удалось получить лишь мельчайшие кристаллики октаэдрического и таблитчатого габитуса (в зависимости от скорости охлаждения пересыщенного раствора). По гониометрическим и оптическим константам кристаллы идентичны. Оптические константы кристаллов: $Nm > 1,782$; $N_p = 1,665$; знак индикатрисы отрицателен. По гониометрическим измерениям опре-

делена симметрия внешней формы кристаллов, как $4/mmm$; c/a гониометрическое равно 1,495.

При помощи рентгеновских снимков монокристаллов и гармонического анализа интенсивностей отражений подтвержден структурный тип, определенный Уэллсом. Структура может быть описана как плотнейшая кубическая упаковка комплексных ионов $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$, в октаэдрических пустотах которой расположены ионы Ag^+. Соединение является транс-изомером. Основные рентгенографические константы: $a = 6{,}95$; $c = 10{,}45$; $c/a_{\text{рентг.}} = 1{,}490$. Федоровская группа симметрии $D_{4h} = P4/nnc$. Пять параметров структуры: $u(z_{NH_3}) = 0{,}187$; $v(x_N) = 0{,}200$; $x_0 = 0{,}305$; $y_0 = 0{,}225$; $z_0 = 0{,}096$. Межатомные расстояния в комплексе приведены в таблице.

Таблица

Расстояние	По данным Уэллса	По нашим данным
Co — N(NH_3)	2,30	1,95 ± 0,03
Co — N(NO_2)	1,92	1,96 ± 0,03
N — O	1,25	1,25 ± 0,05
O — O	2,08	2,15 ± 0,05

II. Определение структурного типа $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$

Для получения соединения $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ была использована обычная методика, основанная на реакции:

$$2CoCl_2 + 8NH_4NO_2 + 2NH_3 + {}^1/_2\,O_2 = 4NH_4Cl + H_2O + 2NH_4\,[Co(NO_2)_4\,(NH_3)_2]$$

Аналогичные соли калия и таллия получены далее реакцией обмена. Анализы на Co и N подтвердили чистоту полученных продуктов. Кристаллы трех солей измерены на гониометре. Иммерсионным методом определены показатели преломления в белом свете, а для $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ также и в монохроматическом свете. Симметрия кристаллов найдена 222, тогда как в литературе они описаны как ромбодипирамидальные (mmm), показатели преломления $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ в белом свете: $Ng = 1{,}752$; $Nm = 1{,}716$; $Np = 1{,}708$. Экспериментальные значения показателей преломления сравнены по методу, предложенному в 1948 г. Бокием [10], с рассчитанными величинами. Оказалось что экспериментальным значениям лучше соответствуют из рассчитанных те значения, которые вычислены при предположении транс-строения комплекса. Особенности ориентировки оптической индикатрисы в кристаллах $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ и $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ привели к ограничению возможных положений комплекса в решетке.

Рентгенографические константы

	a	b	c	v
$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	11,27 кх	12,76 кх	6,72 кх	964 кх³
$NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	11,43 кх	12,92 кх	6,73 кх	986 кх³

Федоровская группа симметрии $D_2^4 = P2_12_12_1$

Сочетанием гармонического анализа интенсивностей рентгеновских интерференций и геометрического анализа при помощи пространственных моделей найден вариант структуры, наилучшим образом отвечающий экспериментальным данным. Согласно найденной структуре, группы NH_3 расположены в транс-положении друг к другу.

Структура $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ близка структуре $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$. Замена атомов Ag в последнем соединении на атомы калия приводит к следующим искажениям решетки структуры $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$: 1) увеличение параметра «a» от 10,4 кх до 11,2 кх; 2) нарушение компланарности слоев; 3) превращение октаэдрического координационного многогранника атома Ag в тригональную призму вокруг атома K. Особенности структуры объясняют некоторые физические свойства кристаллов: ориентировку оптической индикатрисы и совершенную спайность кристаллов по призме {110}.

Прямой метод рентгеноструктурного анализа устанавливает, в про-
тивоположность химическим методам, транс-конфигурацию комплексно-
го иона $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$. Этот факт указывает, что для случаев, где
вероятность внутрисферных перегруппировок велика (в соединениях эле-
ментов, являющихся менее хорошими комплексообразователями, чем
платина), необходимо при определении строения веществ обязательно
привлекать физические методы и, в частности, рентгеноструктурный
анализ.

ВЫВОДЫ

1. Впервые для определения строения комплексного иона применен кристаллооптический метод, приведший к выводу, что ион $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$ имеет транс-конфигурацию.

2. Прямым рентгеноструктурным анализом соединений $Ag[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ и $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]'$, принадлежащих к различным структурным типам, также доказано транс-строение комплексного иона.

3. Установление цис-положения групп NH_3 в ионе $[Co(NO_2)_2C_2O_4(NH_3)_2]'$ [2] показывает — при учете наших данных о транс-строении исходного тетранитродиамминкобальтиата —, что в растворе под влиянием щавелевокислого иона происходит перегруппировка краевых заместителей в комплексе. Вероятность таких перегруппировок для комплексных соединений кобальта (и других не очень сильных комплексообразующих атомов) более велика, повидимому, чем это принято считать. Следовательно, увеличивается роль и значение прямых физических методов определения строения комплексных соединений.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
29.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Shibata, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, **37**, Art. 8, 18 (1916).
2. W. Thomas, J. Chem. Soc. **123**, 617 (1923).
3. E. Riesenfeld u. R. Klement, Z. anorg. Chem., **124**, 1 (1922).
4. H. Sueda, Bull. Chem. Soc., **12**, N 5, 188 (1937).
5. A. Wells, Z. f. Kryst. **95**, 74 (1936).
6. И. И. Черняев, Изв. сектора платины, 5, 136 (1927).
7. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, изд. АН СССР, 1951, стр. 166.
8. R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, **4**, S. 798 (1934).
9. W. Hückel, Anorganische Strukturchemie, 1948, 114.
10. Г. Б. Бокий, Вестник МГУ, № 11, 155 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

О. Я. САМОЙЛОВ

О ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

На определяющее значение для свойств растворов взаимодействия растворенного вещества с растворителем впервые указывал Менделеев Вместе с тем Менделеев впервые указал на необходимость для изучения растворов разработки теории жидкого состояния вещества [1]. В настоящей работе явление гидратации ионов в водных растворах рассматривается в связи с имеющимися данными о характере теплового движения частиц жидкости, а также в связи с представлениями о структуре разбавленных водных растворов электролитов, основывающимися главным образом на изучении координационных чисел ионов в водных растворах.

Авторы многих работ, посвященных вопросу гидратации ионов, пытаются определить числа молекул воды, связанных с ионами в растворах. так называемые гидратационные числа. При этом гидратационные числа, найденные для отдельных ионов из разных свойств растворов, как правило, значительно различаются между собой. Улих [2] и Дармуа [3] при рассмотрении явления гидратации ионов используют закон Стокса. Хотя возможность применения этого закона к случаю движения ионов в растворе вызывает сомнения, тем не менее следует думать, что он позволяет оценить некоторые величины, существенные для понимания гидратации. Рассмотрим движение иона в бесконечно разбавленном водном растворе. В предположении применимости закона Стокса

$$U\eta r = \text{const}, \qquad (1)$$

где U — электрохимическая подвижность иона в бесконечно разбавленном растворе при некоторой температуре; η — вязкость среды при той же температуре, а r — радиус иона. Если вязкость измерять в пуазах, а ионные радиусы — в ангстремах, то численное значение постоянной равно 0,820 Z, где Z — зарядность иона. Постоянная не зависит от температуры.

Если подставить в соотношение (1) найденные из экспериментальных данных значения подвижностей ионов, а за вязкость среды принять вязкость чистой воды, то оно определит значения радиусов ионов (r_s), вообще говоря, отличные от кристаллохимических (r_c). Эти радиусы называют стоксовскими. Сводка стоксовских радиусов многих ионов приведена Дармуа [3].

Если для какого-либо иона $r_s > r_c$, то принимают, что ион в водном растворе гидратируется: если $r_s < r_c$, то принимают, что ион не гидратируется. Дармуа и Улих использовали избыток стоксовских объемов гидратирующихся ионов по сравнению с кристаллохимическими объемами для определения гидратационных чисел. Как известно, принято убыванием стоксовских радиусов, например, в ряду Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, объяснять возрастание в этом ряду электрохимических подвижностей ионов. Представляется, однако, что такой подход не соответствует природе явления гидратации ионов в растворах.

Дармуа [3] обратил внимание на то, что температурные коэффициенты подвижностей гидратирующихся ионов (например при 18°) больше, не-

гидратирующихся — меньше абсолютного значения температурного коэффициента вязкости воды при той же температуре. Между тем, из соотношения (1), казалось бы, вытекает, что

$$\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}.$$

Для гидратирующихся ионов Дармуа объясняет это различие тем, что с ростом температуры происходит их дегидратация, и соответственно, уменьшаются стоксовские радиусы. Действительно, в этом случае

$$\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} - \frac{1}{r_s}\frac{dr_s}{dT},$$

причем $\frac{dr_s}{dT} < 0$. Этим путем, однако, трудно объяснить различие $\frac{1}{U}\frac{dU}{dT}$ и $-\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$ в случае негидратирующихся ионов: его пришлось бы связывать с величиной $\frac{dr_s}{dT} > 0$.

Явление гидратации ионов в водных растворах следует рассматривать с иной точки зрения, которая отнюдь не исходила бы из представления о связывании ионами какого-либо числа молекул воды. Следует разработать более общий подход к изучению состояния ионов в водных растворах. Выяснение вопроса о связывании ионами того или иного числа молекул воды должно вытекать из такого подхода только как следствие. В качестве такого общего подхода может быть предложено рассмотрение действия ионов на тепловое и прежде всего на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды раствора *. При этом, очевидно, достаточно прочному связыванию ионом какого-либо числа молекул воды соответствовало бы значительное ослабление этого движения.

Действие ионов на трансляционное движение молекул воды

Взаимодействие ионов с ближайшими к ним молекулами воды раствора приводит к тому, что потенциальная энергия этих молекул отличается от потенциальной энергии молекул воды в воде, а потому различна величина потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия молекул воды вблизи ионов и в чисто «водном» окружении. В непосредственной связи с этим находится действие ионов на вязкость воды. Действие это, как указывалось ранее [5], заключается в изменении ионами энергии активации вязкого течения молекул воды, главным образом составляющих ближайшее окружение иона,— в изменении величин соответствующих потенциальных барьеров. Таким образом, оно состоит в действии ионов на трансляционное движение этих молекул. Отмечалось, что ионы по-разному действуют на вязкость воды: небольшие однозарядные и многозарядные ионы увеличивают, большие однозарядные — уменьшают вязкость. Следовательно, ионы по-разному действуют и на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды. Небольшие однозарядные и

* Согласно достаточно твердо установленным в настоящее время представлениям о характере теплового движения частиц в жидкостях (в частности, молекул воды в воде) принимается, что это движение состоит из колебаний около некоторых временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее (трансляционное движение) [4]. При данной температуре трансляционное движение зависит от величины потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия частиц; оно характеризуется средним временем пребывания частицы около одного положения равновесия. В настоящей работе рассматривается трансляционное движение молекул воды относительно ионов, характеризуемое средним временем пребывания молекул воды во временных положениях равновесия в координационном слое иона.

многозарядные ионы (например Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, гидратирующиеся ионы) ослабляют это движение: если τ_i — среднее время пребывания молекул воды в положениях равновесия в координационном слое иона, а τ — соответствующее время для чистой воды, то для таких ионов $\tau_i > \tau$. Наоборот, ряд ионов (например K^+, Cs^+, Cl^-) усиливают трансляционное движение ближайших молекул воды. Для таких ионов $\tau_i < \tau$. Молекулы воды вблизи них становятся более подвижными, чем в чистой воде. Это явление было названо «отрицательной гидратацией» [6]. К подобному же выводу пришел Ватари [7] в результате исследования вопросов диффузии в растворах электролитов.

С высказанным представлением о действии ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды согласуется зависимость коэффициента активности воды в растворах электролитов от их концентрации. Легко показать, что ослабление трансляционного движения молекул воды (уменьшение их потенциальной энергии — увеличение отрицательного потенциала) должно повести к уменьшению коэффициента активности воды и, наоборот, усиление трансляционного движения (увеличение потенциальной энергии) — к его увеличению. Было показано, что в то время как коэффициенты активности воды в растворах электролитов с гидратирующимися катионами меньше единицы (за исключением небольшой области малых концентраций), коэффициенты активности воды в случае катионов с отрицательной гидратацией (K^+, Rb^+, Cs^+) в значительной области концентраций больше единицы [8].

Представление об отрицательной гидратации не противоречит тому факту, что гидратация ионов всегда сопровождается выделением довольно больших количеств энергии (большие значения теплот гидратации ионов). Действительно, энергия гидратации иона может быть разделена на две части: обусловленную взаимодействием иона с молекулами воды, составляющими его ближайшее окружение, и обусловленную взаимодействием с остальными молекулами. Первая часть может представлять собой как уменьшение, так и увеличение энергии (отрицательная гидратация). Однако вторая часть всегда представляет собой уменьшение энергии системы ион — вода при растворении иона, т. е. всегда соответствует выделению энергии. Хотя энергия взаимодействия иона с отдельной молекулой воды, не входящей в его ближайшее окружение, весьма невелика, общая энергия, получаемая суммированием по многим молекулам, достигает больших значений; с ней связана значительная часть теплоты гидратации иона [9, 10] *.

Для количественного рассмотрения действия ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды следует хотя бы приблизительно оценить отношения $\frac{\tau_i}{\tau}$ для отдельных ионов**. Если величина потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия молекул воды в воде, равна E (на моль воды), то $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}}$ [4]. Если ион изменяет величину E до $E + \Delta E$, то вблизи такого иона

$$\tau_i = \tau_0 e^{\frac{E+\Delta E}{RT}} = \tau \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

поэтому

$$\frac{\tau_i}{\tau} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}. \qquad (2)$$

* Из расчета Мэлвин-Хьюза [10] теплот гидратации ионов это следует, если положить координационные числа всех ионов в водных растворах равными 4, что, согласно автору, дает столь же удовлетворительные результаты, как и принимаемые им координационные числа 6.

** В настоящей работе рассматриваются однозарядные ионы.

Следовательно, для оценки отношения $\frac{\tau_i}{\tau}$ достаточно оценить величину ΔE — изменение ионами потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия молекул воды, или, соответственно, изменение энергии активации вязкого течения этих молекул. Для оценки ΔE можно воспользоваться законом Стокса.

Сопротивление, испытываемое ионом при его движении в растворе, определяется главным образом энергией активации вязкого течения молекул воды, непосредственно окружающих ион. В связи с этим в соотношении (1) следует под η понимать вязкость воды из ближайшего окружения иона — некоторую η_i, отличную от вязкости чистой воды. η_i — представляет собой, очевидно, вязкость, которой обладала бы вода, если бы энергия активации вязкого течения ее молекул была такой же, как у молекул, составляющих ближайшее окружение иона. Под r следует понимать кристаллохимический радиус иона (r_c). Соотношение (1) запишется тогда:

$$U\eta_i r_c = \text{const}; \tag{1'}$$

оно позволяет находить η_i $\left(\text{отметим, что } \frac{\eta_i}{\eta} = \frac{r_s}{r_c}\right)$. Вязкость связана с энергией активации вязкого течения молекул (E на моль) экспоненциального вида формулой $\eta = Ae^{\frac{E}{RT}}$. Поэтому приближенно

$$\eta_i = Ae^{\frac{E+\Delta E}{RT}}$$

и

$$\frac{\eta_i}{\eta} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \tag{3}$$

(η — вязкость чистой воды). Сравнивая уравнения (3) и (2), видим, что

$$\frac{\tau_i}{\tau} = \frac{\eta_i}{\eta}. \tag{4}$$

Определив из соотношения (1') η_i, можно при помощи уравнения (3) оценить величины ΔE для различных ионов: $\Delta E = RT \ln \frac{\eta_i}{\eta}$. Так, для ионов Li^+, Na^+, K^+ и Cl^- ΔE составляет, соответственно, +0,6; +0,3; —0,1 и —0,2 ккал/мол воды.

Для оценки величин ΔE можно использовать также экспериментальные данные по температурным коэффициентам электрохимических подвижностей ионов. При этом не приходится предполагать равенство радиуса иона в растворе кристаллохимическому радиусу, а также применимость к случаю движения ионов в растворе закона Стокса. Достаточно положить, что r не зависит от температуры и что коэффициент трения при движении иона выражается формулой $f = \eta\varphi(r)$, где φ — любая функция от r, не зависящая от температуры. Тогда, как было показано ранее [6], получится следующее соотношение между температурными коэффициентами подвижностей ионов и вязкости воды:

$$\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} + \frac{\Delta E}{RT^2}. \tag{5}$$

Соотношение (5) позволяет, между прочим, весьма просто интерпретировать отмеченные Дармуа [3] различия $\frac{1}{U}\frac{dU}{dT}$ и $-\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$, о которых говорилось в начале настоящей работы. В самом деле, если $\Delta E > 0$ (гидратирующиеся ионы), то $\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} > -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$ и если $\Delta E < 0$ (отрицательная гидратация), то $\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} < -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$.

Приблизительная оценка по соотношению (5) величин ΔE для различных ионов дает, например для ионов Li^+ и Cl^- [6], $\Delta E_{Li^+} \approx 0{,}4$ ккал/мол. воды и $\Delta E_{Cl^-} \approx -0{,}4$ ккал/мол. воды. Таким образом, оценка ΔE двумя описанными способами даёт сравнительно близкие значения. Во всяком случае следует заключить, что порядок величин ΔE указан правильно.

Либо используя приведенные оценки ΔE, либо просто при помощи уравнения (4), можно определить отношения $\frac{\tau_i}{\tau}$ для различных ионов. Для ионов K^+ и Cl^- τ_i составляет примерно $0{,}9\tau$ и $0{,}6\tau$, для ионов Li^+ и Na^+ — $3{,}0\tau$ и $1{,}8\tau$*. Величина отношения $\frac{\tau_i}{\tau}$ является, очевидно, количественным выражением «связывания» ионами ближайших молекул воды раствора. Следует отметить, что говорить о перманентной гидратации в случае рассмотренных ионов вряд ли возможно**. Отказ от представления о перманентной гидратации характерен для подхода к рассмотрению теплоемкостей ионов в водных растворах, развитого в работах Капустинского [11].

Как уже отмечалось ранее, для изучения состояния ионов в водных растворах весьма существенными оказываются координационные числа ионов в растворах — средние числа постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих в растворах непосредственное окружение ионов. Было установлено, что координационные числа ионов в разбавленных водных растворах близки к среднему координационному числу молекул воды в воде [12, 13]. Отсюда следует определяющее значение собственной структуры воды для формирования равновесного окружения ионов молекулами воды в растворах, что, безусловно, связано с динамическим характером этого окружения (постоянная смена молекул воды вокруг ионов). Весьма большое значение структуры воды в явлении гидратации ионов в водных растворах подчеркивается имеющимися данными по температурной зависимости интегральных теплот растворения электролитов [14, 15].

Хотя координационные числа ионов в разбавленных водных растворах близки к четырем, плотность расположения молекул воды вокруг ионов для различных ионов различна (различны размеры ионов). Ранее было показано, что эта плотность характеризует гидратацию отдельных ионов в растворах [12].

Граница между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами

Различие потенциальных барьеров, окружающих временные положения равновесия молекул воды в воде и вблизи ионов, связано с изменением ионами потенциальной энергии ближайших молекул воды. Очевидно, что увеличение потенциальных барьеров ($\Delta E > 0$) свойственно ионам, уменьшающим потенциальную энергию ближайших молекул (увеличивающим их отрицательный потенциал); наоборот, случай $\Delta E < 0$ (отрицательная гидратация) соответствует увеличению потенциальной энергии ближайших молекул.

Изменение ионами потенциальной энергии ближайших молекул воды можно рассмотреть, используя представления о структуре разбавленных водных растворов электролитов, основывающиеся на оценках координационных чисел ионов в растворах [13]. При этом оказывается существенной граница между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами, т. е. некоторое предельное значение кристаллохимического радиуса иона, такое, что однозарядные ионы с радиусом, меньшим

* Отметим, что порядок τ — 10^{-10} сек.

** Уже отмечалось [6], что отказ от представления о перманентной гидратации не противоречит результатам опытов по переносу ионами воды при электролизе.

этого значения, гидратирующиеся (уменьшают потенциальную энергию ближайших молекул воды), с бо́льшим — негидратирующиеся (увеличивают потенциальную энергию ближайших молекул).

Бернал и Фаулер [16] при рассмотрении этого вопроса исходят из того, что молекула воды в воде имеет четыре ближайших соседа, тогда как молекула воды в координационном слое иона имеет три ближайших соседа — ион и две молекулы воды (имеются в виду катионы). Следовательно, истинная гидратация, т. е. уменьшение ионами потенциальной энергии ближайших молекул воды, по Берналу и Фаулеру, имеет место тогда, когда уменьшение потенциальной энергии молекулы воды, обусловленное ионом, больше уменьшения, обусловленного двумя молекулами воды.

Энергия взаимодействия иона с ориентированной им молекулой воды из его координационного слоя (здесь достаточно учитывать электростатическое взаимодействие) зависит от радиуса иона и его заряда. Зависимость этой энергии (W) от кристаллохимического радиуса иона для однозарядных ионов, по Берналу и Фаулеру, приведена на фигуре. Для ионов зарядности Z W следует умножить на Z. Поэтому все двухзарядные и многозарядные ионы гидратирующиеся. Потенциальная энергия молекулы воды, обусловленная двумя ближайшими к ней молекулами, составляет, по Берналу и Фаулеру, $\approx$15 ккал, следовательно «истинная» гидратация имеет место при ионных радиусах вплоть до 1,6 Å. Среди катионов щелочных металлов увеличивает потенциальную энергию ближайших молекул воды, согласно Берналу и Фаулеру, таким образом, только ион Cs^+. Этот вывод согласуется с результатами их расчета дополнительной энергии координации ионами молекул воды раствора. Однако он противоречит ряду фактов, из которых следует, что отрицательная гидратация свойственна уже иону K^+.

Поскольку было установлено, что координационные числа ионов в разбавленных водных растворах близки к четырем [12], то рассматривать действие ионов на потенциальную энергию ближайших молекул воды раствора можно, поместив ион в одно из «координационных мест» структуры воды. При этом различием радиусов иона и молекулы воды можно пренебречь, главным образом потому, что в представляющей интерес области (вблизи предельного значения радиуса, делящего однозарядные ионы на гидратирующиеся в негидратирующиеся) это различие мало.

Замена в структуре воды молекулы воды на ион без переориентации ближайших молекул может привести только к увеличению потенциальной энергии этих молекул. В самом деле, ориентация молекул воды в структуре воды относительно «координационного места», занятого ионом, такова, что изменение вследствие взаимодействия с ионом потенциальной энергии ближайших к иону молекул воды в среднем равно нулю: четыре молекулы попарно ориентированы относительно иона разноименными полюсами *.

Однако то, что ион занимает «координационное место» в структуре воды, приводит к отсутствию у ближайших к нему молекул воды одной из четырех связей H_2O — H_2O. Если энергия этой связи составляет e ккал/мол, то вследствие появления иона потенциальная энергия ближайших к нему молекул воды (если они не переориентированы ионом) увеличивается на e ккал.

---

* Во всяком случае, среднее мало и может быть принято равным нулю.

Приводимые соображения могут быть иллюстрированы весьма упрощенной схемой замещения ионом молекулы воды в структуре воды: грубо упрощенно расположение молекул в воде можно представить на плоскости в виде соприкасающихся кружков, расположенных так, что каждый кружок касается четырех других (например расположенных по узлам квадратаной сетки). Полюсы молекул воды следует расположить так, чтобы на схеме соприкасались разноименные полюсы. Один кружок следует считать ионом. Такая схема изображает замену ионом молекулы воды без переориентации ближайших молекул. Вообще говоря, она не верна, однако, вероятно, правильно передает особенности, существенные для приводимых соображений.

Ближайшая к иону молекула имеет четыре соседа — помимо иона три молекулы воды (не входящие в ближайшее окружение иона), с которыми она связана тремя связями, энергии e. Поэтому переориентация такой молекулы ионом, которая ведет к разрыву этих трех связей, наступает, очевидно, если $W > 3e$. Однако это еще недостаточно для того, чтобы ион уменьшал потенциальную энергию ближайших молекул воды: уменьшение потенциальной энергии при переориентации должно быть больше e (увеличения потенциальной энергии молекул в связи с тем, что соседнее «координационное место» в структуре воды занимает ион), т. е. должно быть

$$W - 3e > e \quad \text{или} \quad W > 4e.$$

Это значение W и определяет границу между ионами, уменьшающими и увеличивающими потенциальную энергию ближайших молекул воды (между гидратирующимися и негидратирующимися ионами). В интервале $4e > W > 3e$ имеет место переориентация ионами ближайших к ним молекул воды, однако ионы увеличивают потенциальную энергию этих молекул. При $W < 3e$ ионы увеличивают потенциальную энергию ближайших молекул воды и не переориентируют их.

Энергия W в зависимости от кристаллохимического радиуса иона дается кривой, представленной на фигуре. Энергия связи $H_2O — H_2O$ в воде (e), по Эли и Эвансу [9], составляет примерно 5,2 ккал/мол. $\left(\frac{6,2+4,2}{2}\right.$; принимается во внимание только электростатическое взаимодействие$\left.\right)$. Согласно Поплу [17], наиболее правильный расчет электростатической энергии связи $H_2O—H_2O$ в воде дает 6,0 ккал/мол. Примем, что e составляет 6 ккал/мол. Граница между гидратирующимися и негидратирующимися ионами определится тогда значением W, равным $6 \cdot 4 = 24$ ккал. Этому значению W на кривой $W(r)$ соответствует $r = 1,1$ Å.

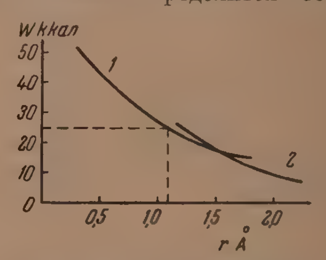
Таблица

Кристаллохимические радиусы, ΔE и $\frac{\tau_i}{\tau}$ для однозарядных ионов *

Ион	r_c(Å)	ΔE (ккал)	$\frac{\tau_i}{\tau}$
Li^+	0,78	$+0,6_3$	$3,_0$
Na^+	0,98	$+0,3_4$	$1,_8$
Ag^+	1,15	$+0,1_4$	$1,_3$
K^+	1,33	$-0,0_7$	$0,8_9$
Tl^+	1,50	$-0,1_5$	$0,7_7$
Cs^+	1,65	$-0,2_4$	$0,6_6$
Cl^-	1,81	$-0,2_5$	$0,6_5$
Br^-	1,96	$-0,3_0$	$0,5_9$
J^-	2,20	$-0,3_7$	$0,5_3$

* Величины ΔE и $\frac{\tau_i}{\tau}$ относятся к 18°.

Вторая значащая цифра для этих величин имеет главным образом расчетный смысл.



Зависимость электростатической энергии взаимодействия ионов с ориентированной им молекулой воды от радиуса иона: 1 — катионы; 2 — анионы

Полученное предельное значение радиуса в общем согласуется с результатами рассмотрения действия ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды, что видно из приводимой таблицы. Оно подтверждается также значениями температурных коэффициентов электрохимических подвижностей однозарядных ионов:

$$\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} > -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$$ для ионов Li^+, Na^+ (η — вязкость воды),

$$\frac{1}{U}\frac{dU}{dT} < -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$$ для ионов K^+, Cs^+, Cl^-, Br^-, J^-.

Интервалу $4e > W > 3e$ соответствует интервал значений радиусов ионов от 1,1 до 1,5 Å. Следует отметить, что e и $W(r)$ носят характер оценок.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрено действие ионов в водных растворах на трансляционное движение ближайших молекул воды. Такие ионы, как Mg^{2+}, Ca^{2+}, Li^+, Na^+, ослабляют это движение ($\tau_i > \tau$). Ряд ионов (например K^+, Cs^+, Cl^-) усиливают его ($\tau_i < \tau$).

2. Показано, что среднее время пребывания молекул воды во временных положениях равновесия вблизи ионов Li^+ и Na^+ составляет примерно $3{,}0\tau$ и $1{,}8\tau$, вблизи ионов K^+ и Cl^- — $0{,}9\tau$ и $0{,}6\tau$.

3. Указано некоторое предельное значение кристаллохимического радиуса, которое делит однозарядные ионы на гидратирующиеся и негидратирующиеся.

4. Структура воды имеет весьма существенное значение в явлении гидратации ионов в разбавленных водных растворах.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
16. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, СПб, 1887.
2. H. Ulich, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys., 6. II, § 17—19, 1933.
3. E. Darmois, J. de Phys. 11, 2 (1941); J. Chim. phys., 43, 1 (1946).
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд, АН СССР, 1945. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. I. Изд. АН СССР, 1941, стр. 11.
5. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН № 1, 30 (1945).
6. О. Я. Самойлов, ДАН 77, 633 (1951).
7. T. Watari, C. A. 44, 5189 (1950).
8. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Ж. физ. хим. 26, 918 (1952).
9. D. Eley, M. Evans, Trans. Faraday Soc. 34, 1093 (1938).
10. E. A. Moelwyn-Hughes, Proc. Cambr. Phil. Soc. 45, 477 (1949).
11. А. Ф. Капустинский, ЖОХ 12, 186 (1942).
12. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 398 (1952).
13. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 627 (1952).
14. Н. К. Воскресенская и К. С. Пономарева, ДАН 45, 200 (1944).
15. Ю. Я. Каганович и К. П. Мищенко, ЖОХ 21, 28 (1951).
16. Д. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физ. наук 14, 586 (1934).
17. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A 205, 163 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. Г. ХЛОПИН, В. Р. КЛОКМАН и Е. Г. ПЕКЕЛЬНАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИЯ И ЕГО ИЗОТОПА ThX МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И КРИСТАЛЛАМИ АЗОТНОКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ

Безводные нитраты кальция, стронция, бария и свинца, кристаллизуясь в виде правильных октаэдров, образуют, как известно, изоморфную группу.

В случае кристаллизации твердой фазы из водного раствора коэффициент распределения радия был определен только для трех членов этой группы — для нитратов бария [1], стронция [2] и свинца [3]. Во всех трех случаях коэффициент распределения D оказался величиной >1, что свидетельствует о том, что обогащение микрокомпонентом происходило в твердой фазе, поскольку коэффициент распределения D показывает, во сколько раз выделившиеся кристаллы богаче микрокомпонентом, чем соль, оставшаяся в растворе

$$D = \frac{x(100-y)}{y(100-x)}$$

где x и $100-x$ — количество радиоэлемента в процентах, перешедшего в кристаллы и оставшегося в растворе (или расплаве), а y и $100-y$ — количество изоморфной соли в процентах, перешедшей в кристаллы и оставшейся в растворе (расплаве).

Для азотнокислого кальция коэффициент распределения определен не был, так как азотнокислый кальций кристаллизуется из водных растворов в виде четырехводного гидрата, который дает моноклинные кристаллы, не изоморфные с кристаллами безводного азотнокислого радия. Из расплава же нитрат кальция кристаллизуется в виде безводной соли, изоморфной нитрату радия, и поэтому в этом случае коэффициент распределения радия может быть определен и для этого четвертого члена изоморфной группы.

Коэффициенты распределения радия между расплавом и кристаллами трех других изоморфных солей были определены нами в одной из предыдущих работ [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этой работе мы пользовались ранее разработанной нами методикой [4]. Коэффициент распределения радия между расплавом и кристаллами нитрата кальция изучался нами в системе $Ca(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - Na(NO_3)_2$.

Безводный азотнокислый кальций получался осторожным высушиванием четырехводного гидрата при 150°. При этой же температуре сушился и азотнокислый натрий. В качестве распределяющегося микрокомпонента мы пользовались радием и его изотопом ThX; последний получался по методу собирания атомов отдачи на отрицательно заряженной пластинке. Измерение активности проб расплава до и после выде-

ления твердой фазы для определения процента радия, перешедшего в твердую фазу, производилось эманационным методом.

Прежде чем проводить опыты по распределению, была снята кривая плавкости системы $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$. Кривая снималась до 70 мол.% нитрата кальция, так как смесь с бо́льшим содержанием нитрата кальция начинает опалесцировать и определения становятся неточными. По нашим данным температура плавления эвтектики этой системы равняется 230°, а состав равен 49,5 мол. % нитрата кальция. Мензиес и Датт [5] дают температуру плавления эвтектики, равную 236°, а состав равным 50 мол. % нитрата кальция.

Таблица 1

Распределение Ra между расплавом и кристаллами $Ca(NO_3)_2$

№ опыта	Количество выкристаллизованн. $Ca(NO_3)_2$ в %	Количество Ra, перешедшего в твердую фазу в %	D
1	30,0	27,0	0,9
2	40,0	36,5	0,9
3	40,0	35,4	0,8
4	45,0	45,4	1,0
5	52,3	56,2	1,1
6	52,3	56,7	1,2
7	52,3	53,4	1,0
8	52,3	55,4	1,2
9	64,0	63,7	1,0
10	74,3	74,9	1,0
		Среднее . .	1,0

По кривой плавкости системы рассчитывалось количество выделившейся твердой фазы $[Ca(NO_3)_2]$ и состав начального и конечного расплавов. Результаты опытов по определению коэффициента распределения радия между расплавом и кристаллами азотнокислого кальция приведены в табл. 1.

В опытах 4 и 9 в качестве микрокомпонента брался ThX, в остальных опытах — радий. Опыты проводились без перемешивания, так как было показано [6], что скорость установления равновесия в случае выделения твердой фазы из расплава одинакова как при перемешивании расплава, так и без перемешивания. Опыты 9 и 10 проводились по способу перекристаллизации избытка нитрата кальция в расплаве определенного состава при определенной температуре в течение 4 час., что позволяет увеличить количество твердой фазы, выделенной в осадок, без повышения температуры. Все остальные опыты проводились по способу выделения твердой фазы из насыщенного расплава.

Из табл. 1 видно, что коэффициент распределения остается величиной постоянной, в среднем равной единице, независимо от количества выделенной твердой фазы. Количество твердой фазы менялось от 30 до 74,3%. Из этих и полученных нами ранее данных по изучению коэффициентов распределения радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей мы можем составить следующую сводную таблицу (табл. 2) для всех четырех членов этой изоморфной группы.

Таблица 2

Значение коэффициентов распределения радия между расплавом и кристаллами нитратов двухвалентных металлов

Изоморфная соль	D
$Ba(NO_3)_2$	0,4
$Sr(NO_3)_2$	0,4
$Ca(NO_3)_2$	1,0
$Pb(NO_3)_2$	1,0

Из табл. 2 видно, что в случае распределения радия между расплавом и кристаллами азотнокислого бария и стронция коэффициент распределения D равен 0,4, т. е. в этом случае происходит обогащение микрокомпонентом расплава. При распределении радия между расплавом и кристаллами азотнокислых кальция и свинца D оказывается равным единице, что свидетельствует о равномерном распределении микрокомпонента между расплавом и кристаллами этих солей. Таким образом, при распре-

делении радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей наблюдаются две интересные особенности.

Первая особенность заключается в том, что радий охотнее образует смешанные кристаллы не со своими ближайшими соседями по группе — барием и стронцием, а с более далеко отстоящими элементами — кальцием и свинцом, т. е. в этой изоморфной группе способность к образованию смешанных кристаллов с радием у элементов-аналогов не имеет той же последовательности, как и различие их радиусов, как это видно из табл. 3.

Таблица 3

Радиусы ионов двухвалентных металлов

Элемент	Радиус иона R в Å	$R_{Ra} - R_{э}$	Различие радиусов в % (по отношению к меньшему)
Ra	1,52	—	—
Ba	1,43	0,09	6
Sr	1,27	0,25	20
Ca	1,06	0,46	43
Pb	1,32	0,20	15

Вторая особенность заключается в том, что в изученных нами до сих пор системах по распределению радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей не наблюдалось обогащения радием твердой фазы.

ВЫВОДЫ

1. Определен коэффициент распределения радия и его изотопа ThX между расплавом и кристаллами азотнокислого кальция.
2. Найдено, что и в этой системе при распределении радия между расплавом и кристаллами изоморфной соли обогащения радием твердой фазы не происходит.
3. Показано, что радий в изоморфной группе нитратов Ca, Sr, Ba и Pb охотно образует смешанные кристаллы с нитратами кальция и свинца, а не с нитратами стронция и бария — своих ближайших соседей по группе.

Радиевый институт
Академии наук СССР

Поступило
4. II. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Chlopin, A. Polessitsky u. P. Tolmatseff, Z. phys. Chem. (A), **145**, 57 (1929).
2. В. Г. Хлопин, Труды Радиевого института, ГОНТИ, 4 (1938).
3. В. Г. Хлопин и А. П. Ратнер, ДАН № 27, 723 (1930).
4. В. Г. Хлопин и В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 254 (1949).
5. A. W. Menezies a. N. N. Dutt, J. Am. Chem. Soc. **33**, No. 7, 1366 (1911).
6. В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, А. Н. Мурин и В. Д. Нефедов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 127 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. М. РОДИОНОВ и Л. В. АНТИК

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ β-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 34. СИНТЕЗ β-(β′-ДЕКАЛИЛ)-β-АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКА

В качестве исходного вещества для синтеза β-(β′-декалил)-β-аминопропионовой кислоты был взят β-декалон, полученный окислением цис-β-декалола с т. пл. 105°. По способу Дарзана [1] из декалона конденсацией с монохлоруксусноэтиловым эфиром был приготовлен глицидный эфир, давший при гидролизе и декарбоксилировании β-декалилальдегид:

$$C_{10}H_{16}O \rightarrow C_9H_{16}\underset{\diagdown O \diagup}{C - CH}\cdot CO_2C_2H_5 \rightarrow C_9H_{16}\underset{\diagdown O \diagup}{C - CH}\cdot CO_2H.$$

$$\swarrow$$

$$C_{10}H_{17}CHO$$

Синтез β-декалил-β-аминокислоты был осуществлен конденсацией альдегида с малоновой кислотой по способу Родионова и сотрудников [2]: выход β-аминокислоты ~50% от теории в пересчете на взятый в реакцию альдегид. Попутно была выделена смесь непредельных кислот типа β-декалилакриловых. Синтезы и очистка получаемых веществ были очень сильно затруднены, так как при изучаемых реакциях могли возникать смеси трудно разделяемых стереоизомерных форм. Возможность их образования объясняется, повидимому, тем обстоятельством, что применяемый в реакции β-декалилальдегид сам является смесью двух стереоизомерных форм, могущих образоваться при декарбоксилировании глицидной кислоты и последующем раскрытии этиленокислого кольца:

C—CH·COOH, O → C—CH₂, O → CCHO (H, H, H) ; CCHO (H, H, H)

Изучение этой интересной реакции не входит в задачу настоящего исследования и будет проведено позднее.

Возможность образования изомерных форм была отмечена уже в начальных стадиях работы, однако не всегда удавалось разделять эти формы даже путем многократных кропотливых перекристаллизаций, сильно снижавших выходы синтезируемых веществ. Впервые такое разделение удалось четко провести при помощи хлорангидридов N-бензоильных производных β-(β′-декалил)-β-аминопропионовой кислоты. Изомерные хлорангидриды обладают различной растворимостью в серном эфире и полученные из них амиды кислот резко различаются по точкам плавления:

210—212° и 250—252°. Смешанные их пробы при нагревании дают понижение температуры плавления. При осторожном гидролизе амидов были приготовлены и соответственные изомеры N-бензоил-β-(β'-декалил)-β-аланина.

Для характеристики полученных новых β-аминокислот была сделана попытка синтезировать их уреидопроизводные, дигидроурацилы, а также по реакции Курциуса — 4-(β-декалил)-3-N-бензоилглиоксалидоны и соответствующие декалилглиоксалидоны. При проведении реакции Курциуса, благодаря различной растворимости N-бензоилированных декалилглиоксалидонов в бензоле, также удалось выделить два изомера с т. пл. 213—215° и 173,5—175°. Изомер с т. пл. 213—215° дал при гидролизе 4-(β-декалил)-глиоксалидон.

Установленное ранее в нашей лаборатории переацилирование бензоильных производных при нагревании амидов бензоилированных кислот с уксусным ангидридом [3] было проверено и на амиде N-бензоил-β-(β'-декалил)-β-аминопропионовой кислоты и вместо 2-фенил-6-(β-декалил)-4-оксотетрагидропиримидина было выделено 2-метильное производное:

$$C_{10}H_{17}CH(NHCOC_6H_5)-CH_2-CONH_2 \xrightarrow[\text{нагревание}]{(CH_3CO)_2O} C_{10}H_{17}CH\begin{matrix} N = C\cdot CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ \quad NH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2-CO \end{matrix}$$

Уреидокислота, дигидроурацил, гидразид и азид были получены с хорошими выходами обычными методами (см. экспериментальную часть).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение глицидного эфира. В смесь из 60 г цис-декалона (полученного окислением хромовой смесью цис-декалола с т. пл. 105°), 48,5 г этилового эфира монохлоруксусной кислоты и 90 мл сухого бензола вносят при механическом перемешивании при 15—20° 18,5 г тонко измельченного амида натрия. После трехчасового перемешивания при той же температуре реакционную массу выливают на 280 г льда, отделяют выпадающее масло, обрабатывают водный слой дважды бензолом (каждый раз по 100 мл). Бензольную вытяжку смешивают с выделенным маслом, промывают тщательно водой до нейтральной реакции и затем сушат над сульфатом натрия. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Получено 53,8 г глицидного эфира с т. кип. 178—181° при 20 мм. Выход 57,3% от теории. Попутно выделено 15,9 г (26,5%) не вступившего в реакцию β-декалона и 6,7 г выше кипящего (~200° при 20 мм) неисследованного вещества, возможно продукта полимеризации.

Найдено %: C 70,45; 70,66; H 9,37; 9,39
$C_{14}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 70,54; H 9,31

Получение β-декалилальдегида. 70,6 г глицидного эфира нагревают с 500 г 20%-ного раствора поташа при механическом перемешивании в течение 60 мин. Полученный раствор по охлаждении осторожно подкисляют 18%-ной соляной кислотой и извлекают выделяющуюся в маслообразном виде глицидную кислоту эфиром, промывают эфирную вытяжку водой и высушивают над Na_2SO_4. По отгонке растворителя нагревают остающуюся студенистую массу в вакууме при одновременной перегонке образующегося альдегида и собирают фракцию в пределах от 80 до 130° при 8 мм. Повторная перегонка в пределах 115—121° при 13 мм дает ~26 г декалилальдегида (~51,5% от теории). Семикарбазон кристаллизуется из спирта в виде четырехугольных пластинок, т. пл. 173—175°.

Найдено %: N 19,35; 19,40
$C_{12}H_{21}ON_3$. Вычислено %: N 18,83

Получение β-(β'-декалил)-β-аминопропионовой кислоты. 8 г β-декалил-альдегида смешивают при 0° с 12 мл 7%-ного спиртового раствора аммиака (10% избытка) и прибавляют к образующейся белой маслянистой массе 5 г малоновой кислоты. Реакционную смесь нагревают с прямым холодильником 5 час. на водяной бане. Полученную после отгонки спирта кристаллическую массу извлекают горячей водой. Нерастворившийся остаток высушивают и промывают кипящим бензолом. Общий выход аминокислоты с т. пл. 203—205° 5,2 г, т. е. ~48% от теории, считая на β-декалилальдегид. Перекристаллизованная из спирта аминокислота (иглы) плавится при 211°.

Найдено %: C 69,22; 69,30; H 10,39; 10,52; N 6,59; 6,43
$C_{13}H_{23}O_2N$. Вычислено %: C 69,27 H 10,29 N 6,22

Из бензольного раствора 5%-ным раствором соды извлекается непредельная кислота. В общей сложности из 105 г взятого в реакции декалил-альдегида было выделено 14,5 г непредельной кислоты, получаемой сначала в виде масла. При дробной перегонке в вакууме при 210—215° и 23 мм было собрано 9,45 г соломенно-желтой густой жидкости. Кислота была дополнительно очищена через Na-соль. Выделенное при подкислении масло постепенно затвердело и после перекристаллизации из петролейного эфира плавилось при 72—92°. Растянутая температура плавления объясняется наличием смеси изомерных форм. Найденный эквивалентный вес равняется 212,9 и 214. Вычислен для $C_{13}H_{20}O_2$ эквивалентный вес 208,16. Смесь непредельных кислот, обесцвечивающих бромную воду и раствор перманганата, ближе не исследовалась.

Получение бензоильного производного. 15 г β-(β'-декалил)-β-аминопропионовой кислоты растворяют в 110 г 10%-ного раствора едкого кали и при 2° вносят в раствор в течение 15 мин. 7,9 мл хлористого бензоила. Реакционную смесь перемешивают 4 часа, медленно поднимая температуру до 40° (последние 2 часа температура ~40°). После охлаждения раствор промывают эфиром и водный слой подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделяющееся постепенно кристаллизующееся масло тщательно промывают кипящей водой. По охлаждении получают 18,8 г. (85,7% от теории) бензоильного производного β-(β'-декалил)-β-аланина. Температура плавления препарата 140—143°.

Найдено %: N 4,25; 4,10
$C_{20}H_{27}O_3N$. Вычислено %: N 4,25

Полученное соединение является смесью изомеров, так как при трехкратной перекристаллизации его из бензола температура плавления поднялась до 204—206° и более не менялась. Сделанный анализ на азот показал, что очищенное таким образом вещество является также бензоильным производным β-(β'-декалил)-β-аланина ($C_{20}H_{27}O_3N$), т. е., что при такой обработке в чистом виде получается лишь одна из стереоизомерных форм.

Найдено %: N 4,68; 4,59
$C_{20}H_{27}O_3N$. Вычислено %: N 4,25

Получение изомерных амидов N-бензоил-β-(β'-декалил-)-β-аланина. 18,3 г смеси цис- и транс-изомеров бензоильного производного аминокислоты с т. пл. 140—143° и 19,9 г хлористого тионила нагревают 3,5 часа до 40—42°. Избыток хлористого тионила отгоняют в вакууме. Полученную твердую стекловидную массу хлорангидридов обрабатывают сухим эфиром. Сначала происходит полное растворение, затем из эфирного раствора выпадает белый кристаллический осадок, его отфильтровывают и промывают сухим эфиром. Полученный осадок и эфирный раствор

порознь обрабатывают сухим аммиаком при охлаждении. Из нерастворимого в эфире хлорангидрида получено 2,63 г амида с т. пл. 200—205°. После двухкартной перекристаллизации из спирта температура плавления повышается до 210—212° и более не меняется.

Найдено %: C 73,29; 73,38; H 8,75; 8,82; N 8,55; 8,63
$C_{20}H_{28}O_2N_2$. Вычислено %: C 73,12; H 8,60; N 8,53

При действии аммиака на растворимый в эфире хлорангидрид получают 12,82 г амида с т. пл. 180—205°. После двухкратной перекристаллизации температура плавления повышается до 250—252°.

Найдено %: C 73,23; 73,03; H 8,69; 8,76; N 8,86; 8,81

Смешанная проба обоих амидов дает понижение температуры плавления до 199°.

Общий выход раскристаллизованных чистых амидов ∼40% от теории.

Омыление амида N-бензоильного производного с т. пл. 210—212°. 0,1 г амида нагревают в течение 5—6 час. с 10 мл 12%-ной соляной кислоты. Получено при охлаждении 0,08 г N-бензоиламинокислоты, полностью растворимой в щелочах. После трехкратной перекристаллизации из спирта N-бензоиламинокислота плавится при 186—188°. Сделанный анализ на азот подтверждает ее строение.

Найдено %: N 4,62; 4,67
$C_{20}H_{27}O_3N$. Вычислено %: N 4,25

Таким же образом (концентрированной соляной кислотой) был омылен амид с т. пл. 250—252°. Полученная бензоиламинокислота была трижды перекристаллизована из бензола, но плавилась не резко при 170—175°.

Очевидно этот продукт является загрязненным изомером бензоиламинокислоты, указанный на стр. 255.

Найдено %: N 4,36; 4,50

Смешанная проба обоих препаратов дает при нагревании понижение температуры плавления до 155°.

Действие уксусного ангидрида на амид с т пл. 210—212°. 0,62 г амида нагревают с 4,3 мл уксусного ангидрида до умеренного кипения в течение 10—12 час. Полученный раствор по охлаждении фильтруют от выпадающего небольшого количества не вошедшего в реакцию амида (0,02 г) и удаляют из фильтрата избыток уксусного ангидрида нагреванием в вакууме. Остаток кипятят с водой и по охлаждении извлекают эфиром. Эфирную вытяжку промывают слабым раствором щелочи, затем водой и высушивают над Na_2SO_4. После отгонки эфира получено 0,36 г вещества с т. пл. 116—129°. После трехкратной перекристаллизации из эфира т. пл. 158—159,5°. По анализу и по всем свойствам полученное соединение является (β-декалил)метилтетрагидропиримидином, образующимся в результате реакции переацилирования.

Найдено %: N 11,05; 10,99
$C_{15}H_{24}ON_2$. Вычислено %: N 11,29

Эта реакция подтверждается и исследованием водного слоя, из которого выделено 0,23 г бензойной кислоты (почти количественный выход).

Получение β-(β′-декалил)-β-уреидопропионовой кислоты. В кипящий раствор 1 г декалиламинокислоты в 16 мл воды вносят 0,35 г цианата натрия и продолжают нагревание на кипящей водяной бане 3—4 часа. При

подкислении охлажденного раствора выпадает быстро кристаллизующееся масло. Выход 1 г, т. е. ~84% от теории. Перекристаллизованная из спирта (четырехугольные пластинки) уреидокислота плавится при 205—206°

Найдено %: N 10,59; 10,63
$C_{14}H_{24}O_3N_2$. Вычислено %: N 10,45

Получение (β-декалил)-дигидроурацила. 0,06 г уреидокислоты и 15 мл соляной кислоты (уд. вес 1,17) нагревают 3 часа на сетке. Наблюдается сначала полное растворение, затем выпадение кристаллического зернистого осадка, постепенно переходящего в пластинчатый. При концентрации и охлаждении выпадают кристаллы дигидроурацилового производного. Выход ~0,05 г (~85% от теории). Перекристаллизованный из спирта, декалилдигидроурацил резко плавится при 269—270°.

Найдено %: N 11,51; 11,54
$C_{14}H_{22}O_2N_2$. Вычислено %: N 11,20

Получение этилового эфира N-бензоил-β-(β′-декалил)-β-аланина. 1) В раствор 2,4 г N-бензоиламинокислоты в 30 мл абсолютного спирта пропускают 5—6 час. при 60—75° хлористый водород, затем реакционную смесь охлаждают до 0°, прибавляют хлористого водорода до насыщения раствора и оставляют на ночь. По отгонке растворителя в вакууме промывают остаток водой и извлекают эфиром. Эфирную вытяжку промывают слабым раствором бикарбоната натрия и водой и высушивают над прокаленным сульфатом натрия По отгонке эфира остается быстро закристаллизовывающееся масло; выход 2,6 г с т. пл. 72—83°; после перекристаллизации из петролейного эфира 2,46 г (~94% от теории), т. пл. 77—82°.

Найдено %: N 4,38; 4,25
$C_{22}H_{31}O_3N$. Вычислено %: N 3,92

2) Идентичный препарат получается бензоилированием этилового эфира β-(β′-декалил)-β-аланина; для этой цели последний, полученный обычным способом, обрабатывается в пятикратном количестве пиридина небольшим избытком хлористого бензоила при охлаждении до —5°. После продолжительного стояния при комнатной температуре реакционная масса промывается водой и соляной кислотой и извлекается эфиром. Эфирная вытяжка нейтрализуется раствором бикарбоната натрия и водой и высушивается над сульфатом натрия. Получаемое после отгонки растворителя довольно густое масло быстро затвердевает и плавится после перекристаллизации из петролейного эфира при 79—83°: не дает понижения температура плавления с эфиром, полученным по первому способу.

Получение гидразида N-бензоил-β-(β′-декалил)-β-аланина. 5,3 г этилового эфира бензоилированного β-декалилаланина постепенно (в 4 приема) вносят в 2,25 мл нагретого гидразингидрата. К последней порции эфира аминокислоты прибавляют 6 мл абсолютного спирта. Полученный раствор нагревают до умеренного кипения 60—75 мин.; происходит образование почти твердой кристаллической массы, поэтому к ней добавляют 5—6 мл абсолютного спирта и продолжают нагревание еще 30—40 мин. на кипящей водяной бане. По охлаждении получающийся осадок отсасывают и промывают на фильтре последовательно водой, спиртом и эфиром. Выход 4,54 г гидразида с т. пл. 182—196° (89% от теории). После трехкратной перекристаллизации из спирта температура плавления поднимается до 201,5—204,5°.

Найдено %: N 12,13; 12,31
$C_{20}H_{29}O_2N_3$. Вычислено %: N 12,24

Получение азида N-бензоил-β-(β′-декалил)-β-аланина и 3-N-бензоил-4-(β-декалил)-глиоксалидона. 1,75 г гидразида N-бензоил-β-(β′-декалил)-β-аланина с т. пл. 182—196° растворяют в 35 мл 73—75%-ной уксусной кислоты, охлаждают до 0° и в 3—4 приема в течение 15 мин. при встряхивании вносят 1,26 г тонко измельченного нитрита натрия. Реакционный раствор оставляют в течение 2 час. при 0°, затем разбавляют ледяной водой, выпадающий осадок азида отсасывают и промывают ледяной водой на фильтре до исчезновения запаха уксусной кислоты. Хорошо отжатый в фильтровальной бумаге препарат без досушивания размешивают в 95 мл абсолютного бензола и нагревают с прямым холодильником. При отгонке 50 мл бензола отходит вся вода. Прямой холодильник меняют на обратный, добавляют к реакционной массе 45—50 мл сухого бензола и кипятят еще 4 часа. Для удаления механических примесей раствор фильтруют в горячем состоянии и концентрируют фильтрат, отгоняя ∼50 мл бензола. По охлаждении получают 0,7 г белых игольчатых кристаллов с т. пл. 210—217°. После упаривания маточника досуха и промывания остатка небольшим количеством эфира получают еще 0,59 г вещества с т. пл. 167—173°.

По всем своим свойствам и элементарному анализу оба соединения оказались 4-(β-декалил)-3-N-бензоилглиоксалидонами. Таким образом, при проведении реакции Курциуса удалось добиться разделения двух стереоизомерных форм. Первый продукт после перекристаллизации из бензола плавился при 213—215°.

Найдено %: N 8,68; 8,53

Второй был перекристаллизован из спирта и плавился при 174—175°.

Найдено %: N 8,34; 8,28
$C_{20}H_{26}O_2N_2$. Вычислено %: N 8,59

Смешанная проба обоих бензоилглиоксалидонов дает при нагревании небольшое, но определенное понижение точки плавления. Общий выход бензоилглиоксалидонов 1,29 г, или ∼78% от теории (считая на гидразид).

Получение 4-(β-декалил)-глиоксалидона. Для гидролиза был взят неочищенный бензоилглиоксалидон с т. пл. 210—217° и нагрет с 20%-ным едким натром на водяной бане 4—5 час. Гидролиз идет довольно трудно и получается сильно загрязненное глиоксалидоновое производное с очень растянутой температурой плавления. После многократной перекристаллизации из спирта получен 4-(β-декалил)-глиоксалидон с т. пл. 254,5—258,5°.

Найдено %: C 70,61; 70,37; H 10,23; 10,09; N 12,85; 12,73
$C_{13}H_{22}ON_2$. Вычислено %: C 70,21; H 9,98; N 12,61

Попутно было выделено ∼64% бензойной кислоты. Часть бензоильного производного остается неизмененной даже при более продолжительном нагревании с едким натром.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при декарбоксилировании глицидной кислоты $C_9H_{16}C — CH·COOH$ (с мостиком O между C и CH), полученной по способу Дарзана из цис-β-декалола с т. пл. 105°, образуется смесь стереоизомерных β-декалилальдегидов, ближе не исследованная.

2. По методу Родионова была синтезирована β-(β′-декалил)-β-аминопропионовая кислота, оказавшаяся также смесью изомеров, разделение которых не производилось.

3. При помощи различной растворимости в этиловом эфире хлорангидридов N-бензоилированных β-(β'-декалил)-β-аминопропионовых кислот были выделены изомерные амиды кислот с т. пл. 210—212° и 250—252°.

4. Оба амида осторожным гидролизом были переведены в изомерные N-бензоилированные β-(β'-декалил)-β-аланины.

5. Установлено, что при нагревании с уксусным ангидридом амида N-бензоилированного β-декалилаланина происходит реакция переацилирования и вместо фенилдекалилтетрагидропиримидина образуется соответствующее метильное производное.

6. Для характеристики β-(β'-декалил)-β-аланина были приготовлены β-уреидопроизводные и β-декалилдигидроурацил.

7. Синтезированы эфиры и гидразиды N-бензоил-β-(β'-декалил)-β-аланина и по реакции Курциуса переведены в 3-N-бензоильные-4-(β-декалил)-глиоксалидоны и в соответствующий 4-(β-декалил)-глиоксалидон.

Поступило
16. IX. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Darzens u. Leroux, C. r. 154, 1812 (1912).
2. М. В. Родионов и Е. Ф. Малевинская, Ber. 59, 2952 (1926); В. М. Родионов и А. М. Федорова, Ber. 60, 804 (1927); В. М. Родионов, В. К. Зворыкина, Изв. АН СССР, ОХН № 3, 216 (1943).
3. В. М. Родионов и В. К. Зворыкина, ДАН 57, 583 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

А. В. ТОПЧИЕВ, Я. М. ПАУШКИН, Б. А. КРЕНЦЕЛЬ
и И. М. ТОЛЧИНСКИЙ

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПЕНТАНА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ГАЗ ПРИ 250—360 АТМ И 400—500°

В одной из наших работ [1] было показано, что пентан каталитически может быть превращен в жидкие углеводороды и газ при температуре 20—80°. По аналогии с пентаном эта реакция может быть осуществлена с пропаном и бутаном. Настоящая работа касается превращения пентана в жидкие и газообразные углеводороды при сравнительно высоких температурах.

Превращение пентана может протекать в нескольких направлениях.

1. Крекинг пентана. Термическое превращение пентана в результате крекинга при температуре 400—500° и атмосферном давлении протекает с образованием только газообразных продуктов [2]. При 396° за 4 часа образуется 2% водорода, 19% метана, 24% этана, 22% пропилена, 9% бутиленов, 2% бутана и 12% пентана; газ содержит также незначительное количество этилена и пропана. Продукты крекинга изопентана при температуре 550° имеют аналогичный состав. Основным направлением при крекинге, таким образом, является расщепление молекулы пентана с образованием метана, этана и других газообразных углеводородов, без образования жидких углеводородов.

2. Деструктивное алкилирование. Паушкиным и Флейш [1] было показано, что в присутствии хлористого алюминия изопентан при температуре 15—20° при длительном контакте (несколько месяцев) с катализатором превращается в газ и жидкие углеводороды состава C_6— C_9. Этот процесс может быть осуществлен также в течение часа при температуре 80° и давлении 8—10 атм в присутствии 8—10% хлористого алюминия. Образующийся в результате реакции жидкий дестиллат выкипает в пределах 35—130° и по количеству составляет 30—45% по отношению к исходному изопентану. Газ образуется с выходом до 35—55% на изопентан и содержит ~60% по объему изобутана. Жидкие продукты реакции носят насыщенный характер; в гексановой фракции содержатся 2,2-диметилбутан и 2-метилпентан.

Описанную реакцию можно рассматривать как сопряженный процесс, в первой стадии которого происходит расщепление (крекинг) пентана на олефиновые и парафиновые углеводороды, а во второй — образовавшиеся олефины алкилируют исходную молекулу изопентана. В первой стадии энергия затрачивается, а во второй — выделяется. В результате сопряженных реакций крекинга и алкилирования компенсируется затрата энергии, потребной для первой стадии, и процесс становится возможным при низких температурах.

Как мы уже упоминали, аналогично пентану возможно осуществить деструктивное алкилирование газообразных углеводородов — пропана и бутана. В последнее время в литературе были опубликованы данные по деструктивному алкилированию пропана, бутана и пентана в присутствии катализатора $BF_3 + HF$ [3]. Этот катализатор действует аналогично хлористому алюминию. Реакция с пропаном проводилась в авто-

клаве при 85° и 47 атм в течение 2 час. Конверсия пропана достигала 10%. Продукты реакции содержали 5,7% этана, 82,8% изобутана и 11,5% углеводородов, связанных с катализатором.

Реакция с бутаном проводилась при температуре 50° и давлении ~24 атм в течение 0,5—2 час. с тем же катализатором. Конверсия бутана в жидкие углеводороды достигала 8,5%; примерно 50% исходного бутана изомеризовалось в изобутан. Реакция деструктивного алкилирования н. пентана в высшие углеводороды с $BF_3 + HF$ протекает с конверсией до 24%. Реакция проводится при 85° и давлении 21 атм. В присутствии 2% амилена температура реакции может быть снижена до 32° при времени контакта углеводородов с катализатором 0,5 час. В этих условиях пентан на 23—24% превращается в вышекипящие углеводороды.

3. Изомеризация пентана. Молдавский с сотрудниками [4] при изучении изомеризации пентана в присутствии хлористого алюминия отмечали, что при изомеризации н. пентана, кроме основного продукта реакции — изопентана, в качестве побочного продукта образуются гексаны, состоящие преимущественно из 2,2-диметилбутана. Образование 2,2-диметилбутана в преобладающем количестве объясняется авторами этого исследования большей легкостью метилирования водорода третичного углеродного атома по сравнению с атомами водорода других групп.

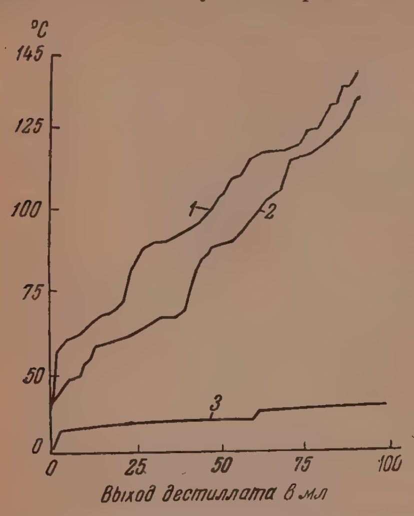
Однако это предположение вызывает сомнение, так как с этой точки зрения трудно объяснить наблюдаемый ими же факт образования при изомеризации бутана в присутствии хлористого алюминия изопентана вместо ожидаемого 2,2-диметилпропана. В опубликованных в литературе других работах [5] по изомеризации пентана также указывается на одновременное образование вышекипящих углеводородов. Таким образом, реакция изомеризации пентана сопровождается процессом деструктивного алкилирования, в результате чего и образуются углеводороды, кипящие выше исходного пентана.

4. Образование и превращение пентана при термическом алкилировании. Пентан и изопентан образуются при термическом алкилировании пропана этиленом при 500° и 300 атм [6]. Жидкие продукты реакции содержат 73% н. и изо-пентана и 27% фракции C_6— C_9, содержащей ~15—20% олефинов. Образующийся при термическом алкилировании пропана этиленом газ состоит примерно из 50% метана, 20% этана и ~30% бутана, без учета пропана и этилена, не вошедших в реакцию. Таким образом, наряду с основной реакцией — алкилированием пропана этиленом, при которой образуется пентан, протекает реакция деструктивного алкилирования, которая дает гексаны, октаны и нонаны. Образующийся газ в основном состоит из метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по термическому превращению пентана проводились во вращающемся автоклаве, емкостью 500 мл, в который загружалось до 300 мл пентановой фракции, выкипающей в пределах 32—38° и имеющей d_4^{20} 0,6238; n_D^{20} 1,3575 и бромное число, равное 0. Кривая разгонки исходной фракции показана на фиг. 1. Таким образом, пентановая фракция, являющаяся исходным сырьем, состояла в основном из н. пентана и в дальнейшем именуется пентаном. Автоклав обогревался электропечью; температура внутри автоклава измерялась и регулировалась в заданном пределе при помощи алюмель-хромелевой термопары, связанной с электронным гальванометром типа РМ-47. После окончания опыта автоклав охлаждался до комнатной температуры и газообразные продукты реакции выпускались из автоклава через систему ловушек, охлаждаемых холодильной смесью до температуры ниже 0° для улавливания увлекаемого пентана.

После ловушек газ проходил через газовые часы и часть газа отбиралась в газометр для анализа, а остальная часть выпускалась в атмосферу. Жидкие продукты реакции, извлеченные из автоклава, представляли собой смесь непрореагировавшего пентана с образовавшимися вышекипящими жидкими углеводородами. Непрореагировавший пентан затем



Фиг. 1. Кривые разгонки продуктов превращения пентановой фракции и сырья: *1*— термический процесс; *2* — алюмосиликатный катализатор, *3* —исходное сырье

отгонялся на ректификационной колонке в пределах кипения исходного продукта, а оставшиеся более тяжелые углеводороды разгонялись на колонке в 35 теоретических тарелок и подвергались прочим исследованиям, описанным ниже. Состав газа, получающегося при превращении пентана в ряде опытов, определялся разгонкой на колонке низкотемпературной ректификации.

Термическое превращение пентана

Термическое превращение пентана проводилось в отсутствие катализаторов в температурных пределах от 350 до 450°. При постоянном времени реакции (2 часа) было исследовано влияние температуры на глубину превращения пентана. Полученные при этом данные приведены в табл. 1.

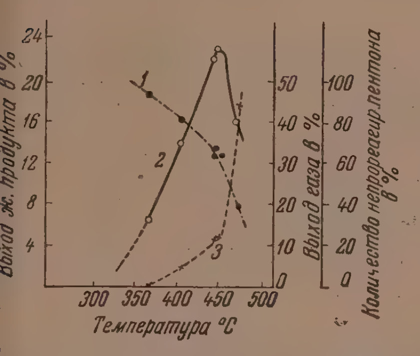
Таблица 1

Влияние температуры на выход продуктов термического превращения пентана

Температура опыта (средняя) в °C	Давление (среднее) в атм	Количество непрореагир. пентана в %	Количество продуктов превращения в %	
			жидких	газообразных
350	200	100,0	0	0
375	218	93,9	6,0	—
415	230	81,2	14,1	4,7
453	260	66,5	22,1	11,4
460	310	64,2	23,2	12,6
480	510	39,3	16,2	44,5

Данные табл. 1 представлены графически на фиг. 2.

При 350° пентан не подвергался превращению, заметная реакция начиналась лишь при температуре выше 375°. Из данных табл. 1 следует, что оптимальная температура превращения пентана в вышекипящие жидкие углеводороды лежит в пределах 450—460° при соответствующем давлении 250—310 атм. При температуре 480° и выше происходит расщепление пентана с образованием большого количества газообразных углеводородов.



Фиг. 2. Влияние температуры на выход продуктов термического превращения пентановой фракции: *1* — пентан; *2* — жидкий продукт; *3* — газообразный продукт

Фиг. 3. Влияние времени на выход продуктов термического превращения пентановой фракции: *1* — пентан; *2* — жидкий продукт; *3* — газообразный продукт

Дальнейшая серия опытов была поставлена с целью исследования влияния времени реакции на конверсию пентана. Результаты этой серии опытов показаны в табл. 2 и графически представлены на фиг. 3.

Как видно из приводимых данных, за 2 часа достигается достаточная глубина превращения в жидкие продукты; при увеличении времени реакции до 3 час. повышается количество газообразных продуктов.

Таблица 2

Влияние времени реакции на конверсию пентана

Время реакции в час.	Температура в °C	Давление (среднее) в атм	Количество непрореагировавшего пентана в %	Количество продуктов реакции в %	
				жидкие	газообразные
0,25	450	210	99,0	1,0	—
1,0	450	310	81,3	12,4	6,3
2,0	460	325	64,8	23,2	12,0
3,0	455	310	73,0	12,2	14,5

В результате ряда последовательных опытов было накоплено в оптимальных условиях (время 2 часа, температура 450—455° и давление 300—350 атм) 450 г жидких продуктов, кипящих выше исходного пентана. Эти продукты были подвергнуты ректификации и исследованию, как это описано ниже. Характеристика жидкого продукта, извлеченного из автоклава: d_4^{20} 0,6776; n_D^{20} 1,4046.

Продукт разгонялся на колонке в 25 теоретических тарелок и состоял на 63% (по объему) из фракции, кипящей до 150°, названной бензиновой, и на 37% из фракции, кипящей выше 150°, с концом кипения 300°.

Удельный вес полученной смеси углеводородов, кипящей выше 40°, составлял d_4^{20} 0,7469; n_D^{20} 1,4238, бромное число 18,2 и содержание сульфируемых, определяемое смесью Каттвинкеля, 28%.

Бензиновая фракция имела константы: d_4^{20} 0,7201; n_D^{20} 1,4087; бромное число 24,5; содержание сульфируемых, определяемое смесью Каттвинкеля, 8,3%. Октановое число этой фракции, определенное по моторному методу, составило 67 пунктов.

Выделенные при разгонке бензиновой фракции на колонке в 35 теоретических тарелок узкие фракции были подвергнуты качественному спектральному анализу при помощи спектров комбинационного рассеяния *.

Результаты анализа полученных фракций приведены в табл. 3.

Таблица 3

Углеводороды, обнаруженные в продуктах термического превращения пентана *

Пределы кипения фракции в °С	Показатель преломления n_D^{20}	Обнаруженные углеводороды
56—65	1,3810	2-Метилпентан, 3-метилпентан, 2,3-диметилбутан
65—70	1,3891	н. Гексан, 2-метилпентан
80—90	1,3961	Бензол, 3-метилгексан, 2-метилгексан, 2,4-диметилпентан, 2,2,3-триметилбутан, циклогексан
90—95	1,3980	3-Метилгексан, 3-этилпентан
95—105	1,458	н. Гептан, толуол, метилциклогексан
110—118	1,4050	4-Метилгептан, 2-метил-3-этилпентан
118—125	1,4098	н. Октан, 4-метилгептан

* В табл. 3. приводятся основные углеводороды, кипящие в указанных пределах. Углеводороды, частично попадающие из одной фракции в другую, указаны лишь в тех фракциях, где они содержатся в преобладающем количестве.

Таблица 4

Состав газа термического превращения пентана при 450° и 500 атм

Компоненты	Содержание в объемн. %
H_2	2,5
CH_4	65,2
C_2H_6	22,3
C_2H_4	0,1
C_3H_8	4,6
C_3H_6	0,3
ΣC_4H_{10}	1,4
Остаток	3,6
	100,0

Помимо указанных углеводородов, во всех фракциях было обнаружено незначительное количество непредельных углеводородов. Таким образом, при термическом превращении пентана получаются разнообразные углеводороды, образование которых связано, повидимому, с реакциями деструктивного алкилирования, циклизации и крекинга пентана с последующей полимеризацией непредельных углеводородов.

Газ, образующийся при термической конверсии пентана, разгонялся на приборе низкотемпературной ректификации с целью определения углеводородного состава. Результаты анализа приведены в табл. 4.

* Спектральный анализ проводился М. В. Шишкиной, которой, пользуясь случаем, приносим нашу благодарность.

Плотность газа в различных опытах составляла 0,79—0,81 г/л. Таким образом, газ в основном состоял из метана с очень незначительной примесью непредельных. Полученный газ отличался от газов термического крекинга пентанов почти полным отсутствием непредельных, но очень близок по составу к газу, образующемуся при термическом алкилировании, например пропана, этиленом (см. выше).

Превращение пентана в присутствии катализаторов

Превращение пентана в жидкие и газообразные углеводороды изучалось в присутствии ряда окисных катализаторов — алюмосиликатном катализаторе крекинга, алюмохромовом и алюмомолибденовом катализаторах и на активной окиси алюминия. Методика экспериментирования была аналогична принятой для термического превращения пентана. Продолжительность опытов 2 часа, загрузка пентана во всех опытах 155 г. Для исследования влияния температуры на процесс термокаталитического превращения пентана был поставлен ряд опытов в присутствии алюмосиликатного катализатора крекинга в температурных пределах 350—480°. Полученные при этом результаты приведены в табл. 5.

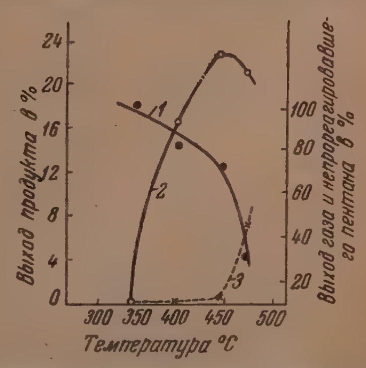
Таблица 5

Влияние температуры на конверсию пентана в присутствии алюмосиликатного катализатора *

Температура в °C	Давление в атм	Загрузка катализатора в %	Количество непрореагировавшего пентана в %	Количество продуктов конверсии в %	
				жидких	газообразных
350	180	10,0	100,0	—	—
400	200	10,0	82,9	16,5	0,6
450	275	11,0	72,0	22,7	5,0
480	~ 600	21,0	32,7	21,3	46

* В каждый опыт бралась свежая порция катализатора.

Данные табл. 5 представлены графически на фиг. 4. Как и в случае чисто термического превращения пентана, в присутствии алюмосиликатного катализатора оптимальная температура конверсии пентана в выше-



Фиг. 4. Влияние температуры на выход продуктов превращения пентановой фракции на алюмосиликатном катализаторе: *1* — пентан, *2* — жидкий продукт, *3* — газообразный продукт

кипящие углеводороды ~450°. Дальнейшие опыты проводились при температуре 450—460° и времени реакции 2 часа с различными катализаторами. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 6. Как следует

из приводимых данных, алюмосиликатный катализатор не изменял существенным образом условий опытов, однако присутствие его сказывалось на снижении удельного веса бензиновой фракции (с 0,72 до 0,69) и повышении общего выхода легкокипящих углеводородов в бензиновой фракции.

Таблица 6

Влияние различных катализаторов на конверсию пентана (температура 450°, давление 280 атм)

Катализатор	Конверсия пентана в %	Выход продуктов в %			Характеристика бензиновой фракции		
		газ	фр. с т. кип. 40—150°	фр. с т. кип. 150—300°	n_D^{20}	d_4^{20}	бромное число
Алюмосиликатный	36,9	15,9	12,4	8,62	1,3982	0,6923	19,8
Алюмосиликатный (2-й образец)	30,8	12,8	12,1	5,9	1,3950	0,6908	19,5
Активная окись алюминия	39,9	16,0	15,3	8,6	1,3990	0,7023	25,3
Алюмохромовый	36,0	11,7	15,4	8,9	1,4060	0,7235	23,8
Алюмомолибденовый	34,6	14,1	12,9	7,65	1,4042	0,7081	25,5
Без катализатора	35,2	12,0	13,5	9,7	1,4087	0,7201	24,6

Катализаторы ароматизации (алюмохромовый и алюмомолибденовый) существенного влияния на процесс конверсии пентана не оказывали. Кривые разгонки продуктов термокаталитического превращения пентана приведены на фиг. 1. Бензин, полученный при каталитическом процессе, как следует из результатов разгонки, оказывается значительно более легким, чем продукт, полученный при чисто термическом процессе.

Таблица 7

Состав газа, полученного при превращении пентана на алюмосиликатном катализаторе

Компоненты	Содержание в объемных %	
	температура опыта 450°	температура опыта 500°
H_2	2,0	0,02
CH_4	60,6	7,8
C_2H_6	26,0	—
C_3H_6	—	0,8
C_3H_8	6,1	46,7
изо-C_4H_8	—	0,3
C_4H_8	—	1,0
изо-C_4H_{10}	1,0	21,1
н. C_4H_{10}	4,3	13,4
Остаток		8,9
	100,0	100,0

Газ, полученный при каталитической конверсии пентана с алюмосиликатным катализатором, имел состав, приведенный в табл. 7. Как видно из полученных данных, газ, образующийся при 450°, как и в случае термического превращения, состоит в основном из метана, однако при 500° состав газа резко изменяется в сторону образования более тяжелых углеводородов — пропана и изобутана. Этот весьма интересный факт заслуживает специального изучения.

Узкие фракции бензина, полученные при разгонке, подвергались качественному анализу при помощи спектров комбинационного рассеяния. Результаты спектрального анализа даны в табл. 8. Помимо углеводородов, указанных в этой таблице, все фракции содержали непредельные углеводороды, что также подтверждается бромным числом для бензина каталитического превращения пентана, равного 19,5.

Сравнивая состав бензина термического процесса и каталитического превращения пентана, можно сказать, что бензин, полученный при каталитиче-

ском процессе, содержит больше разветвленных углеводородов; катализатор также способствует ароматизации. Весьма интересным является также образование нафтеновых углеводородов. Октановое число бензина каталитического процесса также несколько выше и составляет 69,2 пункта.

Таблица 8

Углеводороды, обнаруженные в продуктах превращения пентана на алюмосиликатном катализаторе

Температура кипения фракций в °C	n_D^{20}	Обнаруженные углеводороды
42—50	1,3875	Циклопентан, н.пентан, 2,2-диметилбутан
50—58	1,3860	Циклопентан, 2,2 и 2,3-диметилбутаны
58—61	1,3751	2-Метилпентан, 2,3-диметилбутан
61—65	1,3770	2-и 3-Метилпентаны, 2,3-диметилбутан
65—70	1,3841	н.Гексан, 3-метилпентан
70—85	1,3907	Метилциклопентан, бензол, 2,2- и 2,4-диметилпентаны, 2,3-диметилпентан
85—91	1,3939	2- и 3-Метилгексаны, 2,3- и 3,3-диметилпентаны
91—101	1,4005	н.Гептан, 3-этилпентан, 3-метилгексан, транс-1,2-диметилциклопентан
101—110	1,4073	Толуол, 2,4-диметилгексаны
110—118	1,4051	2,4- и 3,4-Диметилгексаны, толуол
118—125	1,4067	2- и 4-Метилгептаны, 1,2-диметилциклогексан
125—133	1,4240	н.Октан, *m*- и *p*-ксилолы, этилбензол

Таким образом, исследование реакции термического и каталитического превращений пентана в условиях термического алкилирования (400—500° и 300 атм) указывает на возможность превращения пентана в газ и жидкие углеводороды, образование которых из пентана связано с последовательностью реакций крекинга и алкилирования, т. е. деструктивным алкилированием, и сопровождающим обычно реакцию термического алкилирования процессом полимеризации. Газ термического превращения пентана (содержит примерно 60—65% метана) весьма близок по составу к газу термического алкилирования (содержит 50—55% метана). Содержание непредельных углеводородов в жидких продуктах в обоих случаях одного и того же порядка — ~15%.

Полученные данные говорят о превращении пентана при 400—500° и 300 атм по реакции термического деструктивного алкилирования. Алюмосиликатный катализатор способствует повышению выхода легких продуктов и снижению образования непредельных.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность А. А. Башилову за всемерную помощь при подготовке исходного пентана.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс термокаталитического превращения н.пентана при температурах 450—460° и давлении ~300 атм.

2. Показано, что в отсутствие катализаторов н.пентан претерпевает ряд превращений, образуя в качестве продуктов реакции газообразные и жидкие углеводороды. Состав полученных углеводоров свидетельствует о протекании реакции деструктивного алкилирования, циклизации, крекинга и полимеризации.

3. Установлено, что применение некоторых окисных катализаторов не приводит к снижению температуры реакции, но сказывается на соста-

ве полученных углеводородов, который отличается присутствием бóль шего количества разветвленных углеводородов, а также нафтеновых, в то числе и пентаметиленовых углеводородов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
8. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин и Л. М. Флейш, ДАН СССР 81, 5, 845 (1951).
2. М. Д. Тиличеев, Химия крекинга, Гостоптехиздат, М. —Л., 1941.
3. E. C. Hughes, W. G. Darling, Ind. Eng. Chem. 43, 746 (1951).
4. В. Л. Молдавский, Е. Небылова и Т. Низовкина, ЖОХ 14 343 (1944).
5. H. Pines, R. Wackner, J. Am. Chem. Soc. 68, 599 (1946).
6. F. E. Erey, H. L. Hepp. Ind. Eng. Chem. 28, 1439 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1953, № 2

Н. И. ШУЙКИН, Н. Г. БЕРДНИКОВА и С. С. НОВИКОВ

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛАНОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Широкое изучение контактно-каталитических превращений пяти- и шестичленных цикланов, проведенное рядом исследователей, привело к установлению важных закономерностей, позволяющих предвидеть характер их превращений в зависимости от природы катализаторов и условий проведения реакций. Так, еще в 1911 г. Зелинский [1] показал, что шестичленные цикланы в присутствии платиновой или палладиевой черни при 300° гладко переходят в соответствующие ароматические углеводороды.

В 1934 г. одним из нас совместно с Зелинским [2] при изучении ароматизации узких фракций эмбенского (ново-богатинского) бензина в присутствии никель-глиноземного катализатора было найдено, что в продуктах катализа содержится значительно больше ароматических углеводородов, чем должно было бы быть, если бы протекала только реакция дегидрогенизации шестичленных цикланов. На основании экспериментальных данных, тогда же впервые указанными авторами было высказано предположение о том, что в принятых условиях, наряду с дегидрогенизацией шестичленных цикланов, идут и другие реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов за счет углеводородов других классов.

В том же 1934 г. Зелинский и Казанский [3] показали, что в условиях дегидрогенизационного катализа в присутствии Pt-угля пятичленные цикланы претерпевают превращения с разрывом кольца, приводящим к образованию алканов. Позднее Казанский и Платэ [4] нашли, что в тех же условиях, кроме гидрогенолиза пятичленных цикланов, происходит и процесс дегидроциклизации возникающих при этом алканов с образованием небольших количеств ароматических углеводородов.

Необходимо отметить, что в присутствии Pt-угля при обычном давлении эти реакции проходят уже при температурах ~300—330°; дальнейшее же повышение температуры вызывает заметное разрушение катализируемых веществ с образованием газообразных углеводородов и углистых отложений, быстро дезактивирующих катализатор. Окисные контакты вызывают различные превращения цикланов лишь при температурах выше 400°. Однако при этом они довольно быстро теряют свою активность.

В связи с этим нам представлялось интересным изучить превращения некоторых индивидуальных пяти- и шестичленных цикланов в присутствии смешанного окисно-металлического катализатора в условиях повышенного давления водорода и при повышенной температуре. При этом можно было рассчитывать, что фактор давления водорода резко повысит устойчивость катализатора, а совместное действие давления и повышенной температуры позволит осуществить более глубокие и разносторонние превращения исходных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поставленные нами опыты, в которых изучались превращения циклопентана, метилциклопентана и циклогексана под давлением всего 15—20 атм водорода при 460° в присутствии платинированного глинозема, полностью подтвердили наши предположения. Опыты с указанными цикланами проводились в специально сконструированной установке проточного типа, позволяющей точно регулировать температуру, давление и скорость проведения исходных углеводородов. Измерение скорости подачи водорода в реактор осуществлялось при помощи реометра, калиброванного при давлениях, применяемых в опытах. Температура реакционной зоны контролировалась самопишущим гальванометром. Анализ катализатов осуществлялся путем выделения ароматических углеводородов методом хроматографической адсорбции и последующим четким фракционированием как ароматической, так и нафтеново-парафиновой частей катализата на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Исходные цикланы были предварительно перегнаны на той же ректификационной колонке. Свойства их представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства исходных цикланов

Цикланы	Т. кип. в °C при 752 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D вычислено	MR_D найдено
Циклопентан	49,5	1,4070	0,7445	23,09	23,17
Метилциклопентан	71,5	1,4115	0,7496	27,71	27,88
Циклогексан	80,8	1,4268	0,7789	27,71	27,71

Катализ циклопентана

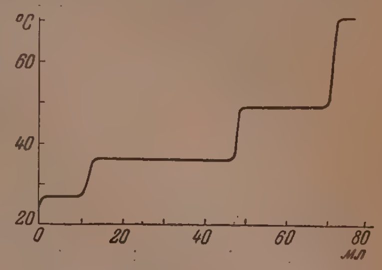
Циклопентан в количестве 238,2 г (320 мл) вводился в контакт с платино-глиноземным катализатором при 460° и давлении 20 атм с объемной скоростью 0,43. Было получено 184,3 г (258 мл) жидкого катализата (выход 77,4%), который имел n_D^{20} 1,3960 и d_4^{20} 0,7315. Замечательно, что он содержал 9% (объемных) ароматических углеводородов. Выделенная из катализата в количестве 17,1 г смесь ароматических углеводородов имела n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8705; остальная и главная часть (нафтеново-парафиновая) обладала n_D^{20} 1,3850 и d_4^{20} 0,6754. В табл. 2 и на фиг. 1 приводятся результаты четкого фракционирования 52,0 г нафтеново-парафиновой части катализата.

Таблица 2

Фракционный состав нафтеново-парафиновой части катализата циклопентана

№ фракции	Пределы выкипания фракций в °C	Количество в мл	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на взятую в разгонку смесь углеводородов	Выход в % на исходный циклопентан
1	27—29	12,0	7,4	1,3545	0,6201	14,2	10,0
2	29—38	35,5	22,2	1,3575	0,6267	42,7	34,5
3	38—52	25,5	19,0	1,4050	0,7453	36,5	22,8
4	52—73,5	3,0	2,2	1,4097	0,7480	4,2	3,0
	Остаток	0,8	0,6	1,4097	—	1,1	0,5

При фракционировании 17,1 г ароматических углеводородов катализата циклопентана при 749,5 мм было выделено 14,0 г бензола с n_D^{20} 1,5005 (81,9% от общего количества ароматических углеводородов); остаток (2,9 г) перегонялся в интервале 85—215° и имел n_D^{20} 1,5380. Из этого остатка перегонкой над натрием было выделено 0,9 г фракции, кипевшей в пределах 85—160°, которая была подвергнута окислению перманганатом по Ульману. Из полученной смеси кристаллических карбоновых кислот было выделено методом Молдавского, Камушер и Кобыльской [5] 0,07 г бензойной кислоты (т. пл. 121,6° после возгонки) и 0,385 г терефталевой кислоты, которая была идентифицирована переведением ее в соответствующий диметиловый эфир (т. пл. 140°).



Фиг. 1. Разгонка нафтеново-парафиновой части катализата циклопентана

Из приведенных данных следует, что при катализе циклопентана в выбранных условиях преобладающей реакцией является размыкание пятичленного цикла с образованием н.пентана (фр. 2, табл. 2). Наряду с этой основной реакцией происходит частичная изомеризация н.пентана в 2-метилбутан (фр. 1). Однако исключительного внимания заслуживает то обстоятельство, что в катализате обнаружены заметные количества метилциклопентана (фр. 4) и ароматических углеводородов, в частности бензола, толуола и ксилола. Эти новые факты убедительно показывают, что в принятых условиях каталитического воздействия циклопентан претерпевает ряд сложных превращений, в которых, по нашему мнению, видную роль играют метиленовые радикалы, возникающие в результате распада пентаметиленового цикла под влиянием платино-глиноземного катализатора:

$$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2,\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2,\ \text{CH}_2 \text{ (цикл)} \longrightarrow 5\,\text{CH}_2''$$

Большая часть этих временных, весьма реакционно-способных образований немедленно гидрируется в метан:

$$\text{CH}''_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4,$$

а другая часть взаимодействует с неизменившимся циклопентаном, метилируя его с образованием метилциклопентана:

$$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{CH}''_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{—CH}_3$$

Большая часть этого последнего в принятых условиях претерпевает расширение цикла с образованием циклогексана:

$$\text{C}_5\text{H}_9\text{—CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\ (\text{H})$$

который в данном случае практически полностью дегидрируется до бензола:

$$\text{C}_6\text{H}_{12} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\,H_2$$

Часть образовавшегося бензола, так же как и циклопентан, алкилируется под влиянием платино-глиноземного катализатора в толуол

$$\text{C}_6\text{H}_6 + CH_2'' \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—}CH_3$$

и далее в ксилол. Образование толуола, однако с меньшей вероятностью, можно представить и как результат алкилирования циклогексана метиленовыми радикалами в метилциклогексан

$$\text{C}_6\text{H}_{12} + CH_2'' \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{—}CH_3$$

и последующего каталитического дегидрирования его с образованием толуола:

$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—}CH_3 \rightarrow 3H_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{—}CH_3$$

Ароматические углеводороды, входящие вместе с толуолом и ксилолом в состав фракции с концом кипения 215°, вероятно, представляют собой сложную смесь продуктов более глубокого метилирования бензола (полиметилбензолы), но из-за недостатка вещества эта смесь ароматических углеводородов исследованию не подвергалась.

Таким образом, сложные контактно-каталитические превращения циклопентана в выбранных условиях можно изобразить следующей наиблее вероятной схемой:

$$\text{C}_5\text{H}_{10} \longrightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \longrightarrow CH_3\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$$

$$\text{C}_5\text{H}_{10} \longrightarrow 5\,CH_2'' \;;\; CH_2'' + H_2 \longrightarrow CH_4 \;;$$

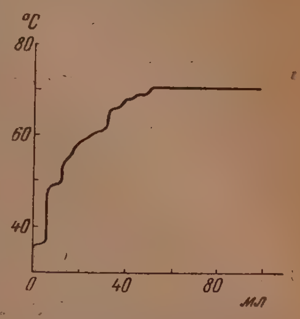
$$\text{C}_5\text{H}_{10} + CH_2'' \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{—}CH_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \longrightarrow 3\,H_2 + \text{C}_6\text{H}_6$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 + CH_2'' \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—}CH_3$$

Аналогичный описываемому распад циклогексана под влиянием никель-глиноземного катализатора при 350—375° на метиленовые радикалы и алкилирование последними бензола с образованием толуола и ксилола уже наблюдались ранее одним из нас совместно с Зелинским [6].

Катализ метилциклопентана

Для катализа было взято 374,8 г (500 мл) метилциклопентана, который пропускался над тем же катализатором при 460° под давлением водорода в 15 атм с объемной скоростью 0,43. В результате было получено 343,6 г (453 мл) катализата (91,7%) с n_D^{20} 1,4250 и d_4^{20} 0,7586; он содержал 32,0% (объемных) ароматических углеводородов. Для исследования они были отделены из части катализата от нафтеновых и парафиновых углеводородов хроматографическим методом. В табл. 3 и на фиг. 2 приведены результаты аналитической разгонки нафтеново-парафиновой части катализата.



Фиг. 2. Кривая разгонки нафтеново-парафиновой части катализата метилциклопентана

Для разгонки было взято 72,4 г нафтеново-парафиновой части катализата с n_D^{20} 1,3870 и d_4^{20} 0,7238 (табл. 3). Выделенные из катализата метилциклопентана в количестве 72,1 г ароматические углеводороды имели n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8761. Результаты фракционирования этих углеводородов приводятся в табл. 4.

Как видно из результатов опыта и данных табл. 4, среди продуктов каталитических превращений метилциклопентана заметное место занимают ароматические углеводороды, в состав которых, кроме преобладающего бензола, входят в небольших количествах толуол, ксилолы и высшие гомологи бензола.

Таблица 3

Фракционный состав нафтеново-парафиновой части катализата метилциклопентана

№ фракции	Пределы выкипания фракций в °C	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	
		в мл	в г			на взятую в разгонку смесь углеводородов	на исходный метилциклопентан
1	26—29	2,0	1,2	1,3540	0,6205	1,7	1,3
2	29—36	5,0	3,1	1,3580	0,6280	4,3	3,1
3	48—55,6	10,0	7,3	1,3910	0,7327	10,1	6,2
4	55,6—62,5	15,1	10,2	1,3765	0,6735	14,1	9,4
5	62,5—69	14,0	9,5	1,3765	0,6780	13,1	8,8
6	69,0—71,5	43,0	32,2	1,4115	0,7482	44,5	27,0
	Остаток	10,0	7,5	1,4115	0,7480	10,4	6,2

На основании результатов фракционирования нафтеново-парафиновой и ароматической частей катализата метилциклопентана и сопоставления свойств выделенных фракций с константами индивидуальных углеводородов можно видеть, что при катализе метилциклопентана происходит расширение пятичленного цикла в шестичленный, который затем нацело дегидрируется до бензола. Вместе с тем, в результате гидрогенолиза метильной группы метилциклопентана в заметном количестве образуется циклопентан

$$C_5H_9{-}CH_3 + H_2 \rightarrow C_5H_{10} + CH_4;$$

Таблица 4

Фракционный состав ароматической части катализата метилциклопентана

№ фракций	Пределы выкипания в °C	Количество в мл	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в % на смесь ароматических углеводородов	Выход в % на исходный метилциклопентан
1	до 79,5	0,5	0,4	1,4980	—	0,6	0,2
2	79,5—80,1	70,0	61,3	1,5015	0,8765	85,0	25,7
3	80,1—109,5	0,2	0,18	1,4970	—	0,2	0,1
4	109,5—110,5	2,5	2,2	1,4960	0,8670	3,0	0,9
5	126—148	2,6	2,3	1,4970	0,8650	3,2	0,9
	Остаток	4,2	3,7	1,5590	—	5,1	1,5

продукт его гидрогенолиза н. пентан

$$+ H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

и продукт изомеризации последнего 2-метилбутан:

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3{-}\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}{-}CH_2CH_3$$

Параллельно с этими реакциями происходит и гидрогенолиз кольца метилциклопентана с образованием н. гексана и его изомеров (см. фракции 5 и 4 табл. 3).

Таким образом, метилциклопентан, так же как и циклопентан, в принятых нами условиях претерпевает многообразные превращения, давая начало сложной смеси ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов по следующей схеме:

1. $-CH_3 \xrightarrow{H_2} CH_4 + \quad \xrightarrow{H_2} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \rightarrow CH_3\cdot\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}\cdot CH_2\cdot CH_3;$

2. $\longrightarrow 5\,CH_2'' ;\ CH_2'' + H_2 \longrightarrow CH_4;$

3. $-CH_3 \longrightarrow (H) \longrightarrow \quad + 3H_2 \xrightarrow{CH_2''} \quad -CH_3 \longrightarrow$

$\xrightarrow{CH_2''} C_6H_4(CH_3)_2$ и полиметилбензолы;

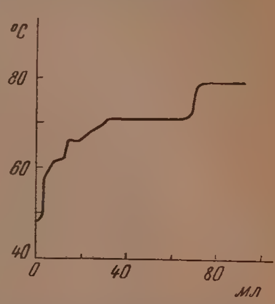
4. $-CH_3 \xrightarrow[H_2]{} C_6H_{14}$ (н. гексан и изогексаны)

Толуол, ксилолы, а также полиметилбензолы и в данном случае являются следствием метилирования бензола метиленовыми радикалами, возникающими при метанном распаде циклопентана, а возможно, и циклогексана [6].

Катализ циклогексана

Для катализа было взято 934,7 г (1200 мл) циклогексана. Опыты проводились при 460° и 15 атм давления водорода. Полученный в количестве 1060 мл (873,1 г) катализат (выход 93,4%) обладал следующими свойствами: n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 0,8237, содержал 85% (объемных) ароматических углеводородов. Для разгонки было взято 107 мл (75,9 г) нафтеново-парафиновой части катализата циклогексана с n_D^{20} 1,4165 и d_4^{20} 0,7097. Результаты аналитической разгонки на ректификационной колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок приводятся в табл. 5 и на фиг. 3.

Ароматические углеводороды, выделенные хроматографическим методом, обладали n_D^{20} 1,4980 и d_4^{20} 0,8745. Часть их была разогнана на узкие фракции. Данные аналитической разгонки 60 мл (52,6 г) ароматических углеводородов приводятся в табл. 6.



Фиг. 3. Кривая разгонки нафтеново-парафиновой части катализата циклогексана

Как видно из данных, представленных в табл. 5 и 6, основная масса катализата циклогексана, полученного в условиях повышенных давления и температуры, состоит из ароматических углеводородов, среди которых находится ~87% бензола и небольшие количества толуола, ксилолов и полилакилбензолов. Окислением фр. 3 (110—110,5°) перманганатом, по Ульману, была получена бензойная кислота с т. пл. 121,2°, а из продуктов окисления фр. 4 (110,5—148°) тем же методом были выделены бензойная кислота (т. пл. 121°) и смесь фталевых кислот (т. пл. 287°). Нафтеново-парафиновая часть катализата циклогексана содержит значительное количество (~45%) метилциклопентана (фр. 4, табл. 5), алканы нормального и разветвленного строения (фр. 3, табл. 5) и сравнительно небольшое количество неизмененного циклогексана (9,2%)

Таблица 5

Фракционный состав нафтеново-парафиновой части катализата циклогексана

№ фракции	Пределы выкипания фракции в °C	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	
		в мл	в г			на взятую в разгонку смесь углеводородов	на исходный циклогексан
1	28—38	4,0	2,5	1,3570	0,6258	3,3	0,5
2	38—66	20,0	13,1	1,3795	0,6537	17,3	2,6
3	66—69,5	11,0	7,3	1,3986	0,6682	9,6	1,4
4	69,5—72,0	45,0	33,7	1,4095	0,7483	44,4	6,0
5	72,0—78,9	15,0	11,3	1,4175	0,7518	14,9	2,3
	Остаток (78,9—80,5)	9,0	7,0	1,4268	0,7785	9,2	1,2

Кроме того, в продуктах катализа содержится небольшое количество циклопентана (фр. 2, табл. 5) и других углеводородов с числом атомов углерода менее шести (фр. 1, табл. 5). Полученные результаты дают основания для построения следующей схемы разнообразных контактно-

каталитических превращений циклогексана в принятых условиях: и полиметилбензолы.

1. Циклогексан (H) → $3H_2$ + бензол

2. Циклогексан (H) → метилциклопентан ($-CH_3$)

3. Метилциклопентан ($-CH_3$) + H_2 → циклопентан + CH_4

4. Метилциклопентан ($-CH_3$) + H_2 → C_6H_{14} (н. гексан и изогексаны)

5. Циклопентан + H_2 → $CH_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ → $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$

6. Циклогексан → $6CH_2''$; CH_2'' + H_2 → CH_4

Циклопентан → $5CH_2''$; CH_2'' + H_2 → CH_4

7. Бензол + CH_2'' → толуол ($-CH_3$)

8. Толуол ($-CH_3$) + CH_2'' → $C_6H_4(CH_3)_2$

Таким образом, в настоящей работе показано, что применением сравнительно небольшого давления водорода, повышенной температуры и активного платино-глиноземного катализатора можно вызвать глубокие превращения пяти- и шестичленных цикланов, ранее считавшихся сравнительно инертными, в углеводороды других классов.

Таблица 6

Фракционный состав ароматических углеводородов катализата циклогексана

№ фракции	Пределы выкипаний фракции в °C	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	
		в мл	в г			на взятую в разгонку смесь углеводородов	на исходный циклогексан
1	79,5—80,1	52,0	45,6	1,5010	0,8765	87,7	71,6
2	80,1—110,0	0,15	0,1	—	—	0,2	0,1
3	110—110,5	1,0	0,9	1,4970	—	1,7	1,4
4	110,5—148	1,3	1,0	1,4960	0,8642	1,7	1,4
	Остаток	3,5	3,0	1,5480	—	5,7	5,3

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что циклопентан в условиях повышенного давления водорода до 20 атм в присутствии платино-глиноземного катализатора при 460° претерпевает глубокие превращения с образованием не только продуктов гидрогенолиза (н. пентан и изопентан, образующийся в результате его изомеризации), но и синтеза (метилциклопентан, нормальный- и изогексаны, бензол, толуол, ксилол, полиметилбензолы).

2. В аналогичных условиях (давление водорода 15 атм) метилциклопентан превращается в смесь циклопентана, н. пентана, 2-метилбутана, н.- и изо-гексанов, бензола, толуола, ксилола и полиметилбензолов.

3. В контакте с тем же катализатором при 460° под давлением в 15 атм водорода циклогексан дает смесь бензола, метилциклопентана, циклопентана, гексанов, пентанов, толуола, ксилолов и полиметилбензолов.

4. Реакции синтеза во всех случаях объясняются алкилированием молекул углеводородов (циклопентан, бензол, толуол) метиленовыми радикалами, возникающими в выбранных условиях в результате метанного распада цикланов на поверхности специфического платино-глиноземного катализатора.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
23. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, ЖРХО 43, 1220 (1911); Ber. 44, 3121 (1911).
2. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ЖОХ 4, 901 (1934; ЖПХ 9, 210 (1936).
3. Н. Д. Зелинский и Б. А. Казанский, ДАН 3, 168 (1934)
4. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ 9, 496 (1939).
5. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).
6. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ДАН 4, 255 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

Н. И. ШУЙКИН и С. С. НОВИКОВ

КОНТАКТНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗЕ

Изучение рядом авторов [1] изомеризующего действия хлористого алюминия на циклогексан и метилциклопентан показало, что эти углеводороды при нагревании их в жидкой фазе с хлористым алюминием, в зависимости от условий, способны переходить друг в друга. Последующими исследованиями Туровой-Поляк с сотрудниками [2] было показано, что не только метилциклопентан, но и ряд других моно- и дизамещенных гомологов циклопентана под влиянием $AlCl_3$ в определенных условиях жидкофазного контактирования переходят в соответствующие гомологи циклогексана. Эти работы дали основание Зелинскому, Туровой-Поляк и Гасан-Заде [3] поставить вопрос о возможности использования явления изомеризации низших гомологов циклопентана в шестичленные цикланы в аналитических целях. Подвергнув действию хлористого алюминия деароматизированный калинский бензин, указанные авторы установили, что наиболее полно изомеризация пятичленного цикла в шестичленный проходит при 35° в присутствии 10% хлористого алюминия и времени взаимодействия 15—18 час.

Проведенные работы в своей методической части основывались обычно на нагревании исследуемых углеводородов в присутствии хлористого алюминия при температурах, лежащих ниже температур их кипения, т. е. в жидкой фазе. Однако, как мы убедились, проведение изомеризации в парообразной фазе представляется более удобным, так как при этом обеспечивается возможность непрерывного протекания реакции с значительно меньшей затратой времени.

Преследуя задачу изыскания новых путей каталитического синтеза метилциклогексана на базе нефтяного сырья, мы изучили эту реакцию сначала на чистом синтетическом этилциклопентане. Подвергая этот углеводород контактированию с хлористым алюминием, отложенным на активированном березовом угле, мы убедились, что при 120° и при объемной скорости 0,3 изомеризация этилциклопентана в метилциклогексан проходит почти количественно, несмотря на равновесный характер этой реакции

$$C_5H_9\text{—}C_2H_5 \longrightarrow C_6H_{11}\text{—}CH_3$$

Найденные нами оптимальные условия изомеризации чистого этилциклопентана в парообразной фазе с расширением цикла мы использовали в опытах с узкими фракциями двух образцов бензина, в которых содержался этилциклопентан в смеси с алканами. Для исследования мы взяли фракцию с т. кип. 96—105° эмбенского бензина и фракцию с т. кип. 96—102° майкопского бензина, которые были получены нами после удаления ароматики (толуола) и метилциклогексана из фракции с т. кип. 97—103° эмбенского и майкопского бензинов. Естественно было предпо-

ложить, что пятичленные цикланы в выбранных нами фракциях бензина были представлены лишь одним этилциклопентаном (т. кип. 103,4°).

Поставленные нами опыты изомеризации этих фракций, являющихся по существу этилциклопентановыми концентратами, показали, что из образца майкопского бензина (фракция с т. кип. 96—102°) можно получить до 43% метилциклогексана; исследованная фракция с т. кип. 96—105° эмбенского бензина также дала изомеризат с содержанием 26,5% метилциклогексана. Подсчет показывает, что с использованием парофазной изомеризации этилциклопентана содержание метилциклогексана во фракции с т. кип. 97—103° майкопского и эмбенского бензинов прямой гонки можно повысить соответственно с 35 до 60% и с 50 до 63%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов были взяты:

1. Чистый синтетический этилциклопентан: т. кип. 102,5—103,5° (750 мм); n_D^{20} 1,4200 и d_4^{20} 0,7667.

2. Метилциклогексановая фракция майкопского бензина с пределами выкипания 97—103°; n_D^{20} 1,4065 и d_4^{20} 0,7389.

3. Метилциклогексановая фракция эмбенского бензина с пределами выкипания 97—103°; n_D^{20} 1,4173 и d_4^{20} 0,7470.

Обе фракции, с целью освобождения их от гексаметиленовых углеводородов, подвергались исчерпывающему дегидрированию в присутствии платинированного угля при 300° и последующей обработке 3%-ным олеумом. Полученные при этом деароматизированные остатки обладали следующими свойствами:

а) Фракция майкопского бензина: т. кип. 96—102°; n_D^{20} 1,4052; d_4^{20} 0,7219.

б) Фракция эмбенского бензина: т. кип. 96—105°; n_D^{20} 1,4015; d_4^{20} 0,7065.

Изомеризующий катализатор приготовлялся следующим образом: на дно фарфорового стакана помещался хлористый алюминий, который покрывался слоем тщательно высушенного активированного угля (зернение 8—10 мм, суточная активность по эфиру 23,5) и затем при 140—145° (шарик термометра в угле) хлористый алюминий постепенно возгонялся на слой угля в течение 40—45 мин. в условиях осторожного периодическо-ского перемешивания. После этого уголь, пропитанный хлористым алюминием, возможно быстро переносился в хорошо герметизированную катализационную трубку, которая помещалась в наклонную электрическую печь с терморегулятором. Исходный продукт подавался в катализационную трубку из автоматической бюретки, а катализат собирался в специальном приемнике, охлаждаемом смесью снега и соли.

Опыт № 1. 49,4 г этилциклопентана пропускалось в токе сухого хлористого водорода при 115—120° над катализатором, содержащим 40% хлористого алюминия, с объемной скоростью 0,3. При этом было получено 43,2 г катализата, который после промывки водой и высушивания хлористым кальцием обладал следующими свойствами: т. кип. 98—102°; n_D^{20} 1,4216 и d_4^{20} 0,7676. Этот катализат подвергался затем дегидрированию над платинированным углем при 300°; полученный при этом конденсат выкипал в интервале 98—111° и имел n_D^{20} 1,4866 и d_4^{20} 0,8570. В нем было найдено 92 вес.% толуола, что в пересчете дает 98% этилциклопентана, превращенного в метилциклогексан. Этот конденсат дважды последовательно обрабатывался 3%-ным олеумом. Непоглотившаяся часть после промывки водой и высушивания хлористым кальцием перегонялась над натрием в интервале 96—102° и имела n_D^{20} 1,4162; судя по свойствам, этот остаток состоит из неизмененного этилциклопентана, по-видимому, с примесью диметилциклопентанов, индивидуальность которых не исследовалась вследствие недостаточного количества вещества.

Опыт 2. 30 г этилциклопентана пропускалось при 145° и прочих одинаковых условиях над свежей порцией такого же катализатора; было получено 25 г конденсата с n_D^{20} 1,4214. После дегидрирования при 300° в контакте с Pt-углем полученный катализат имел n_D^{20} 1,4662. При обработке этого катализата 3%-ным олеумом в кислотный слой перешло лишь 52% (объемн.) взятого для анализа углеводорода. Результаты этого опыта показывают, что повышение температуры реакции до 145° резко уменьшает глубину изомеризации этилциклопентана.

Далее, в опытах с фракцией с т. кип. 96—102° майкопского бензина, освобожденной от гексаметиленовых и ароматических углеводородов, варьировалось содержание $AlCl_3$ в катализаторе. Изомеризация проводилась при 120° в токе сухого хлористого водорода. В каждый опыт бралось по 75 мл бензина. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание $AlCl_3$ в катализаторе в %	Свойства изомеризата		Свойства продукта дегидрирования изомеризата		Содержание толуола в объемных %
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	
9	1,4078	0,7297	1,4243	0,7518	30
20	1,4090	0,7310	1,4253	0,7526	33
33	1,4091	0,7313	1,4360	0,7640	42
43	1,4096	0,7320	1,4364	0,7641	43

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что повышение содержания хлористого алюминия в катализаторе с 9 до 33% приводит к значительному увеличению степени изомеризации, в то время как дальнейшее увеличение хлористого алюминия в контакте до 43% почти не влияет на глубину изомеризации. Для того чтобы выяснить возможность повторного использования катализатора, содержащего 43% $AlCl_3$, над свежей порцией его в тех же условиях было пропущено в три приема 225 мл той же самой фракции майкопского бензина. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ по пор.	Количество бензина, взятого в опыт, в мл	Свойства изомеризата		Свойства продукта дегидрирования изомеризата		Содержание толуола в объемных %
		n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	
1	75	1,4091	0,7298	1,4368	0,7638	43
2	75	1,4067	0,7294	1,4361	0,7637	42
3	75	1,4062	0,7283	1,4235	0,7502	28

Из этих данных видно, что снижение активности катализатора становится заметным лишь после пропускания над ним 225 мл бензина.

Последующие опыты проводились с фракцией с т. кип. 96—105° эмбенского бензина, лишенной шестичленных цикланов и ароматических угле-

водородов; в них менялась газовая среда реакции. Катализатор и прочие условия эксперимента были такими же, как и в предыдущих опытах. С целью выяснения устойчивости катализатора, сразу же вслед за первой порцией бензина (75 мл) пропускалась вторая порция. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Газовая среда	Свойства изомеризата		Свойства продукта дегидрогенизации		
	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	% ароматики
H_2	1,4040	0,7160	1,4251	0,7509	26,0
	1,4019	0,7087	1,4022	0,7110	1,0
CO_2	1,4037	0,7150	1,4244	0,7496	25,0
	1,4022	0,7090	1,4027	0,7116	2,0
N_2	1,4034	0,7160	1,4254	0,7502	26,0
	1,4022	0,7091	1,4025	—	1,5
HCl	1,4038	0,7161	1,4252	0,7561	26,5
	1,4034	0,7154	1,4248	0,7500	25,0

Эти данные показывают, что замена хлористого водорода на H_2, CO_2 или N_2 в течение первых десяти часов проведения реакции не оказывает существенного влияния на глубину изомеризации; однако после этого в атмосфере водорода, углекислого газа и азота наступает резкое падение изомеризующего действия хлористого алюминия. Наоборот, сухой хлористый водород определенно способствует поддержанию устойчивости контакта.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность проведения изомеризации этилциклопентана в метилциклогексан в парообразной фазе в контакте с хлористым алюминием на угле с выходом до 92% от теории.

2. При объемной скорости 0,3 оптимальная температура для этой реакции лежит в пределах 120—125°.

3. При проведении изомеризации нефтяного этилциклопентана, сконцентрированного в подходящей фракции бензина, природа последнего не оказывает существенного влияния на ход изомеризации.

4. На основе этого наблюдения найден путь каталитического синтеза метилциклогексана, исходя из нефтяного этилциклопентана.

5. Сухой хлористый водород способствует поддержанию изомеризующего действия хлористого алюминия, отложенного на активированном угле.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
29. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Nenitzescu u. J. O. Cantuniari, Ber. 66, 1097 (1933); A. L. Glasebrook a. W. G. Lovell, J. Am. Chem. Soc. 61, 1717 (1939); G. C. A. Schuit, H. Hoog, a. J. Verheus, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 59, 793 (1940).
2. М. Б. Турова-Поляк и сотр. ЖОХ, 9, 233, 429, 1279, 2179 (1939); 10, 172, 433 (1940); 11, 824 (1941).
3. М. Б. Турова-Поляк, Н. Д. Зелинский и Г. Р. Гасан-Заде, ДАН 32, 550 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. Л. КНУНЯНЦ, А. И. ЩЕКОТИХИН, А. В. ФОКИН

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ПРИСОЕДИНЕНИЕ СПИРТОВ И ТИОЛОВ К ПЕРФТОРПРОПИЛЕНУ

Как было показано ранее, перфторолефины легко присоединяют нуклеофильные реагенты в присутствии щелочей [1]. Вопрос о порядке присоединения этих веществ к перфторпропилену и другим перфторированным гомологам этилена не ставился, так как до последнего времени перфторуглеводороду C_3F_6, получающемуся пиролизом политетрафторэтилена, приписывалась структура перфторциклопропана [2].

Факты взаимодействия перфторуглеводорода C_3F_6 с фтористым водородом и бромистым водородом рассматривались лишь в свете доказательства циклопропановой структуры [3], причем строение продуктов присоединения оставалось неустановленным. Однако в последнее время изучение инфракрасных спектров C_3F_6 показало наличие в нем двойной связи; в связи с этим возник вопрос определения строения продуктов присоединения к нему различных реагентов. Разрешение этой задачи, наряду с окончательным химическим доказательством строения перфторуглеводорода C_3F_6, представляло и существенный теоретический интерес.

Трифторметильная группа оказывает мощное электроностягивающее влияние, проявляющееся хотя бы в том, что она является 100%-ным метаориентантом. Наличие ее в молекуле перфторпропилена должно влиять на поляризацию этого соединения, а следовательно, и на порядок присоединения к нему водородсодержащих веществ в соответствии с электронной сущностью правила Марковникова:

$$F_3C - CF = CF_2$$

В соответствии с этим протон атакующего реагента должен присоединяться к среднему атому углерода (в противоположность пропилену). Опыт подтвердил предположения.

В целях наиболее легкой идентификации продуктов присоединения объектом изучения явились гладко протекающие реакции перфторолефинов со спиртами и меркаптанами. Как и ожидалось, в присутствии щелочей спирты легко реагируют с перфторпропиленом с образованием β-моногидроперфторпропилалкиловых эфиров:

$$CF_3 - CF = CF_2 + HOR \rightarrow CF_3 - CFH - CF_2 - O - R.$$

Аналогично реагируют и меркаптаны с образованием β-моногидроперфторпропилалкилсульфидов:

$$CF_3 - CF = CF_2 + HSR \rightarrow CF_3 - CFH - CF_2 - S - R.$$

В результате присоединения к перфторпропилену метилового, этилового, н. пропилового, изопропилового и н.-бутилового спиртов и фенола были соответственно получены с хорошими выходами: β-моногидроперфтор-

пропилметиловый, этиловый, н. пропиловый, изопропиловый, н. бутиловый и фениловый эфиры.

Свойства этих соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства β-моногидроперфторпропилалкиловых эфиров

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С при норм. p	Удельный вес	Показатель преломления
1	$CF_3—CFH—CF_2—O—CH_3$	54—55	1,429/10°	1,2850/10°
2	$CF_3—CFH—CF_2—O—C_2H_5$	64—65	1,299/20°	1,2960/20°
3	$CF_3—CFH—CF_2—O—(CH_2)_2—CH_3$ . .	92—93	1,260/20°	1,3110 20°
4	$CF_3—CFH—CF_2—O—C_3H_7i$	76	1,280/22°	1,3220/22°
5	$CF_3—CFH—CF_2—O—(CH_2)_3—CH_3$ . .	108	1,260/27°	1,3390/27°
6	$CF_3—CFH—CF_2—O—C_6H_5$	95 при 95 мм	1,371/20°	1,3965/20°

Присоединением к перфторпропилену метил-, этил- и β-оксиэтилмеркаптанов были получены соответствующие сульфиды: β-моногидроперфторпропилметил-, β-моногидроперфторпропилэтил- и β-моногидроперфторпропил-β-оксиэтилсульфиды, свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства β-моногидроперфторпропилалкилсульфидов

№ по пор.	Формула	Т. кип. в °С при норм. p при 20°	Удельный вес при 20°	Показатель преломления при 20°
1	$CF_3—CFH—CF_2—S—CH_3$	87	1,380	1,3443
2	$CF_3—CFH—CF_2—S—C_2H_5$	101	1,322	1,3548
3	$CF_3—CFH—CF_2—S—CH_2—CH_2OH$ . .	54 при 5 мм	1,546	1,3835

Порядок присоединения и строение полученных соединений определяется следующими соображениями, подтвержденными фактами. Процесс присоединения спиртов к перфторпропилену теоретически может привести к двум типам соединений (I) и (II):

$$\underset{(I)}{CF_3—CFH—CF_2—OR}; \qquad \underset{(II)}{CF_3—\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CF}}—CF_2H}.$$

При омылении этих соединений должны образоваться: из соединений первого типа эфиры α-моногидроперфторпропионовой кислоты (III), а из соединений второго типа — пентафторацетон (IV):

$$\underset{(III)}{CF_3—CFH—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—R}; \qquad \underset{(IV)}{CF_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CF_2H}$$

Омыление продуктов присоединения спиртов к перфторпропилену при помощи концентрированной серной кислоты в присутствии SiO_2, служащего для связывания фтористого водорода, приводит исключительно к эфирам α-моногидроперфторпропионовой кислоты (III). Так, при омылении β-моногидроперфторпропилметилового и β-моногидроперфторпропилэтилового эфиров были соответственно получены: метиловый и этиловый эфиры α-моногидроперфторпропионовой кислоты в качестве единственных продуктов реакции.

Для доказательства порядка присоединения к перфторпропилену водородсодержащих веществ была также использована реакция фторолефинов с алкиламинами. Диэтиламин, присоединяясь к перфторпропилену, давал, повидимому, нестойкий амин, который с водой превращался в диэтиламид α-моногидроперфторпропионовой кислоты:

$$CF_3-CF=CF_2+HN(C_2H_5)_2 \rightarrow [CF_3-CHF-CF_2-N(C_2H_5)_2] \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} CF_3-CHF-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-N(C_2H_5)_2.$$

Получением этих веществ доказывается как строение перфторпропилена, так и порядок присоединения к нему различных водородсодержащих веществ.

В процессе изучения реакции присоединения спиртов к перфторпропилену было показано, что, наряду с β-моногидроперфторпропилалкиловыми эфирами, образуются небольшие количества непредельных соединений, которые легко выделялись из продуктов реакции в виде дибромидов. Анализ дибромидов показал, что они являются продуктами присоединения брома к перфтораллилалкиловым эфирам, образующимся наряду с β-моногидроперфторпропилалкиловыми эфирами в процессе присоединения спиртов к перфторпропилену. Естественно, возникла мысль о том, что перфтораллилалкиловые эфиры (II) образуются из β-моногидроперфторпропилалкиловых эфиров (I) в результате отщепления от последних фтористого водорода щелочами, катализировавшими реакцию:

$$\underset{(I)}{CF_3-CFH-CF_2-OR} \xrightarrow{-HF} \underset{(II)}{CF_2=CF-CF_2-OR}$$

Однако отрицательные результаты специально поставленных опытов в целях отщепления фтористого водорода от β-моногидроперфторпропилалкиловых эфиров хинолином, алкоголятом, щелочами, фтористым калием, даже в очень жестких условиях (200°), заставили отказаться от высказанного предположения. Во всех случаях исходный эфир оставался неизменным, хотя образование перфтораллилалкиловых эфиров протекает в процессе реакции присоединения спирта к перфторпропилену при температуре всего лишь 50—60°. Другим из возможных объяснений образования перфтораллилалкиловых эфиров является непосредственная замена одного из атомов фтора в трифторметильной группе на алкоксил. Однако это объяснение находится в отрыве от известных фактов стабильности фтора в трифторметильной группе и от общих хорошо известных свойств фторолефинов.

В предыдущем сообщении [1] на основании химических свойств перфторолефинов было высказано положение о том, что первоначальным процессом, определяющим реакции присоединения к полифторолефинам, вследствие электронного истощения π-связи перфторолефина, является анионоидная атака нуклеофильным реагентом, отдающим электроны атомам углерода, соединенным двойной связью. Поляризуемость в момент

реакции усиливает σ, π-сопряжение и делает подвижным атом фтора трифторметильной группы, который удаляется в виде аниона:

$$H + F-CF_2-CF=CF_2 \quad \bar{O}R \longrightarrow HF + CF_2=CF-CF_2-OR$$

Результатом этих реакций и является образование перфтораллилалкиловых эфиров.

Аналогичным образом при присоединении меркаптанов к перфторпропилену, наряду с обычными продуктами присоединения, наблюдается образование дисульфидов следующего строения:

$$CH_3-S-CF_2-CFH-CF_2-S-CH_3$$

Образование этих веществ является результатом дальнейшего присоединения меркаптанов к перфтораллилалкилсульфидам, получающимся аналогично перфтораллилалкиловым эфирам:

$$\overset{+}{H} \quad F-CF_2-CF=CF_2 + \bar{S}-R \longrightarrow HF + CF_2=CF-CF_2-SR \ldots \text{ и далее}$$

$$CF_2=CF-CF_2-S{\cdot}R + HS{\cdot}R \longrightarrow R{\cdot}S-CF_2-CFH-CF_2-SR$$

Получение дисульфидов этого типа является добавочным доказательством справедливости высказанных положений; однако окончательно вопрос о механизме образования перфтораллилалкиловых эфиров и соответствующих сульфидов может быть решен на примере присоединения спиртов и меркаптанов к перфторпропилену с мечеными атомами углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Взаимодействие спиртов с перфторпропиленом

1. **β-Моногидроперфторпропилметиловый эфир.** В автоклав из нержавеющей хромоникелевой стали ёмкостью 100 см^3, охлажденный до —70°, вносилось 3,0 г свежеперегнанного метилового спирта, 0,7 г прокаленного порошкообразного едкого кали и 15 г предварительно сконденсированного перфторпропилена. Автоклав нагревался при температуре 60° в течение 13 час. при постоянном вращении. После окончания нагревания автоклав охлаждался до —70° и из него отгонялся непрореагировавший перфторпропилен: отогнано 0,4 л (2,6 г). Затем из автоклава был отогнан жидкий погон в количестве 16,4 г при температуре 44—53°. Сырой эфир был подвергнут бромированию способом, описанным ниже (см. п. 2), после чего из него была выделена фракция с т. кип. 52—55° (14,2 г или 83% от теории, считая на вступивший в реакцию перфторпропилен). При повторной перегонке получено вещество с т. кип. 54—55°, являющееся чистым β-гидроперфторпропилметиловым эфиром. Эфир представляет собой бесцветную, подвижную жидкость с приятным запахом: d_4^{10} 1,429; n_D^{10} 1,2850; вычислено *MR* 23,09; найдено *MR* 22,30.

Найдено %; F 62,4; *M* 176 (криоскопически)
$C_4H_4OF_6$, Вычислено %: F 62,6; *M* 182

2. **2,3-Дибромперфторпропилметиловый эфир.** В пробирку, охлаждаемую ледяной водой и снабженную обратным холодильником и бюреткой, помещалось 15,7 г фракции с т. кип. 44—53° (смесь предельного и непредельного эфиров), полученной способом, описанным в п. 1. Из бюретки медленно добавлялся бром. После конца обесцвечивания добавлялось еще некоторое количество брома и реакционная масса после получасовой выдержки при комнатной температуре промывалась насыщенным раствором гипосульфита и водой. Продукт сушился прокаленным сернокислым магнием и подвергался фракционированию (17 г). Были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 52— 55°; 14,2 г
Фр. II, т. кип. 128—136°; 1,5 г

Фракция II с т. кип. 128—136° после повторной разгонки кипела при 136° (2,3-дибромперфторпропилметиловый эфир). Вещество представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим запах терпенов: d_4^{20} 1,900; n_D^{20} 1,3700; найдено *MR* 38,40; вычислено *MR* 37,65.

Найдено %: Br 48,6
$C_4H_3OF_5Br_2$. Вычислено %: Br 49,8

3. β-**Моногидроперфторпропилэтиловый эфир.** В автоклав из нержавеющей хромоникелевой стали емкостью 100 см³, охлажденный до —70°, вносилось 3,0 г абсолютного этанола, 0,8 г прокаленного порошкообразного едкого кали и 13,4 г (37% избыток) перфторпропилена. Автоклав нагревался при температуре 50—60° в течение 14 час. при постоянном вращении. По окончании нагревания автоклав охлаждался до —60 —70° и из него отгонялся непрореагировавший перфторпропилен. Собрано 0,7 л (4,55 г). Отогнано из автоклава жидкого погона с т. кип. 57—65° 11,0 г, что составляет 92,7% от теории по вступившему в реакцию перфторпропилену. После обработки бромом обычным путем (см. п. 2) сырой продукт (12,9 г) подвергался фракционированию; собрана фракция с т. кип. 64—65° в количестве 9,4 г (79,3%), являющаяся β-моногидроперфторпропилэтиловым эфиром. Вещество представляет собой прозрачную, подвижную жидкость с приятным запахом d_4^{20} 1,299; n_D^{20} 1,2960; найдено *MR* 27,90; вычислено *MR* 27,71.

Найдено %: F 57,6; *M* 190 (криоскопически)
$C_5H_6OF_6$. Вычислено %: F 58,2; *M* 196

4. β-**Моногидроперфторпропил-н. пропиловый эфир.** В автоклав емкостью 100 см³ вносилось 11,6 г свежеперегнанного н. пропилового спирта, 0,9 г прокаленного порошкообразного едкого кали и 8,4 г предварительно сконденсированного перфторпропилена. Автоклав нагревался при 55—60° и при постоянном вращении в течение 16 час. После окончания нагревания автоклав охлаждался до —70° и из него отгонялся непрореагировавший перфторпропилен (0,2 л — 1,3 г). При фракционировании остатка (16,8 г) были выделены:

Фр. I, т. кип.	75—89°;	6,5 г
Фр. II, т. кип.	89—98°;	4,0 г
Остаток		4,5 г

Фракция II (в основном спирт) несколько раз промывалась водой и сушилась прокаленным сернокислым магнием; при этом выделено дополнительно 1,9 г продукта, который был добавлен к фракции I. После обработки бромом сырого эфира способом, описанным в п. 2, предельный пропиловый эфир отгонялся от соответствующего дибромпроизводного при т. кип. 90—93°. Получено 6,1 г практически чистого β-гидроперфторпропил-н.-пропилового эфира с т. кип. 92—93°. Вещество представляет собой прозрачную подвижную, бесцветную жидкость с приятным запахом: d_4^{20} 1,260; n_D^{20} 1,3110; найдено *MR* 32,0; вычислено *MR* 32,30.

Найдено %: F 54,4
$C_6H_8OF_6$. Вычислено %: F 54,3

5. β-**Моногидроперфторпропилизопропиловый эфир.** В автоклав, охлажденный до —70°, вносилось 10,7 г свежеперегнанного изопропилового спирта, 0,7 г прокаленного порошкообразного едкого кали и 32,6 г (20% избыток) перфторпропилена. Автоклав нагревался при 55—60° при постоянном вращении 20 час. После окончания нагревания автоклав охлаждался до —70° и из него отгонялся непрореагировавший перфторпропилен (2,69 л—17,6 г). При фракционировании остатка (16 г) были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	65—75°,	6,5 г
Фр. II, т. кип.	75—84°,	6,5 г
Остаток		2,8 г

Фракция II промывалась несколько раз холодной водой и сушилась прокаленным сернокислым магнием; при этом дополнительно было выделено 2,3 г продукта, который был добавлен к фракции I. При повторном фракционировании была выделена фракция с т. кип. 65—76° в количестве 8,5 г (40,5% от теории). Эта фракция была обработана бромом обычным способом, описанным в п. 2. Предельный β-моногидропертфторпропилизопропиловый эфир был отогнан от соответствующего дибромпроизводного при температуре 76° в количестве 3,6 г (17,1% от теории).

β-Моногидроперфторпропилизопропиловый эфир представляет собой прозрачную подвижную, бесцветную жидкость с приятным запахом: т. кип. 76°; d_4^{22} 1,280; n_D^{22} 1,3220; найдено *MR* 31,83; вычислено *MR* 32,50.

Найдено %: F 53,2
$C_6H_8OF_6$. Вычислено %: F 54,3

6. **β-Моногидроперфторпропил-н. бутиловый эфир.** В автоклав, охлажденный до —70°, вносилось 12,8 г свежеперегнанного н. бутилового спирта, 1,4 г прокаленного порошкообразного едкого кали и 12 г предварительно сконденсированного перфторпропилена. Автоклав нагревался при 55—60° в течение 18 час. при постоянном вращении. После окончания нагревания автоклав охлаждался до —70°, вскрывался и из него отгонялся непрореагировавший перфторпропилен (0,74 л—4,9 г), а также 19,9 г жидкого погона. При фракционировании последнего были выделены:

Фр. I, т. кип.	82— 90°,	1 г
Фр. II, т. кип.	105—110°,	10,1 г
Фр. III, т. кип.	110—118°,	5,7 г
Остаток		3,1 г

Фракция II (т. кип. 105—110°) кипятилась в колбе с обратным холодильником в присутствии металлического натрия для удаления примеси спирта и затем фракционировалась; собрана фракция с т. кип. 105—109 °. После бромирования предельный β-моногидроперфторпропилбутиловый эфир был отогнан от соответствующего дибромпроизводного при температуре 108° в количестве 3,6 г, что составляет 34% от теории. Вещество представляет собой бесцветную, подвижную жидкость с приятным запахом: т. кип. 108°; d_4^{27} 1,270; n_D^{27} 1, 3390; найдено *MR* 36,90; вычислено *MR* 37,05.

Найдено %: F 49,3
$C_7H_{10}OF_6$. Вычислено %: F 50,9

7. **β-Моногидроперфторпропилфениловый эфир.** В автоклав, охлажденный до —70° вносилось 10,8 г свежеперегнанного фенола, 0,7 г прокаленного порошкообразного едкого кали и 13,3 г жидкого перфторпропилена. Автоклав герметично закрывался и нагревался при 50° в течение 10 час. при постоянном вращении. После окончания нагревания автоклав охлаждался до—70° и из него отгонялся непрореагировавший перфторпропилен; отогнано 0,24 л (1,6 г). Реакционная масса (22 г) промывалась 10%-ной щелочью для удаления непрореагировавшего фенола и экстрагировалась серным эфиром. Эфирный раствор промывался водой и сушился прокаленным хлористым кальцием. После удаления серного эфира остаток фракционировался в вакууме. Основная фракция выкипала при 92—94° и 93 мм рт. ст. После повторной перегонки получен практически чистый β-моногидроперфторпропилфениловый эфир с т. кип. 95° при 95 мм. Выход 44,7% от теории. Вещество представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость с приятным запахом: d_4^{20} 1,371; n_D^{20} 1,3965; найдено *MR* 42,60; вычислено *MR* 42.58.

Найдено %: F 45,9
$C_9H_6F_6O$ Вычислено %: F 46,8

II. Омыление β-моногидроперфторпропилалкиловых эфиров алкиловые эфиры α-моногидроперфторпропионовой кислоты

Метиловый эфир α-моногидроперфторпропионовой кислоты. В автоклав из нержавеющей хромоникелевой стали, охлажденный смесью льда с поваренной солью, вносилось 10 г серной кислоты удельного веса 1,84 и 11,8 г гексафторпропилметилового эфира с т. кп. 52—55°. В автоклав добавлялось 2,2 г растертого в порошок стекла для связывания фтористого водорода. Автоклав герметично закрывался и нагревался при 60—65° в течение 3 час. при постоянном вращении.

После окончания нагревания автоклав охлаждался и реакционная масса осторожно выливалась в ледяную воду, причем происходило расслоение. Нижний эфирный слой слегка желтоватого цвета отделялся, промывался насыщенным раствором бикарбоната, затем водой и сушился над свежепрокаленным сульфатом магния. Водный слой экстрагировался серным эфиром, эфирная вытяжка сушилась сульфатом магния. Эфир удалялся, а к остатку в перегонной колбе добавлялся основной продукт. В результате разгонки получено 6,9 г метилового эфира α-гидроперфторпропионовой кислоты. Выход 65,6% от теории. Метиловый эфир α-гидроперфторпропионовой кислоты — бесцветная жидкость со своеобразным запахом: т. кип. 96°; d_4^{20} 1,353; n_D^{20} 1,3192; найдено *MR* 23,27; вычислено *MR* 22,73.

Найдено %: F 46,3; *M* 157 (криоскопически)
$C_4H_4O_2F_4$ Вычислено %: F 47,5; *M* 160

9. Этиловый эфир α-гидроперфторпропионовой кислоты. В автоклав, охлажденный смесью льда с поваренной солью, вносилось 10 г серной кислоты удельного веса 1,84, 15,0 г β-моногидроперфторпропилэтилового эфира с т. кип. 64—65° и 2,3 г растертого в порошок стекла для связывания фтористого водорода. Автоклав нагревался в течение 3 час. при температуре 75° при постоянном вращении. После окончания нагревания автоклав охлаждался и реакционная масса осторожно выливалась в ледяную воду, при этом происходило расслоение. Нижний слой отделялся, промывался насыщенным раствором бикарбоната и водой и сушился над свежепрокаленным сульфатом магния. Водный слой экстрагировался серным эфиром; эфирная вытяжка сушилась сульфатом магния. После отгонки эфира к остатку в перегонной колбе был добавлен основной продукт. В результате разгонки получено 7,9 г этилового эфира α-гидроперфторпропионовой кислоты (59,4% от теории) — бесцветная подвижная жидкость со своеобразным запахом; т. кип. 108—109°; d_4^{20} 1,289; n_D^{20} 1,3260; найдено *MR* 27,19; вычислено *MR* 26,86.

Найдено %: F 42,8; *M* 169 (криоскопически)
$C_5H_6O_2F_4$. Вычислено %: F 43,7; *M* 174

III. Присоединение меркаптанов к перфторпропилену

10. β-Моногидроперфторпропилметилсульфид. В стальной автоклав емкостью 70 см³ вносилось 10,5 г метилмеркаптана, 33 г перфторпропилена и 1 г сухого едкого натра. Автоклав нагревался 6 час. при 120—140°. По окончании нагревания автоклав охлаждался и из него отгонялся непрореагировавший олефин (2 л.). Из автоклава было извлечено 12 г жидкого продукта, который был подвергнут фракционированию; после повторной перегонки были получены фракции:

Фр. I, т. кип. 85—87°, 7,5 г
Фр. II, т. кип. 72° при 32 мм, 2 г

β-Моногидроперфторпропилметилсульфид представляет собой прозрачную бесцветную жидкость, с острым неприятным запахом: d_4^{20} 1,380; n_D^{20} 1,3443; найдено *MR* 30,40; вычислено *MR* 29,37, т. кип. 87°.

Найдено %: S 15,80; F 55,3
$C_4H_4SF_6$. Вычислено %: S 16,10; F 57,50

11. β-Моногидроперфторпропилэтилсульфид. В автоклав емкостью 70 см³ вносилось 12,5 г этилмеркаптана, 30 г перфторпропилена и 1 г сухого едкого натра. Автоклав нагревался в течение 6 час. при 120—140° и постоянном вращении. По окончании нагревания автоклав охлаждался и из него отгонялся непрореагировавший олефин 2 л. Сырой жидкий продукт в количестве 21 г подвергался фракционированию. После двукратной перегонки были выделены фракции:

Фр. I, т. кип, 100—102° при 752 мм, 17 г (34% от теории)
Фр. II, т. кип. 50— 52° при 100 мм, 3,5 г

Температура кипения фракции I после повторной перегонки 100—101°.

β-Моногидроперфторпропилэтилсульфид представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость с неприятным запахом; d_4^{20} 1,322; n_D^{20} 1,3548; найдено *MR* 34,93; вычислено *MR* 33,991.

Найдено %: S 14,30; F 49,22
$C_5H_6SF_6$. Вычислено %: S 15,10; F 53,80

При вторичной перегонке фракции II в качестве основного продукта получена жидкость с т. кип. 89—90° при 140 мм, являющаяся практически чистым дисульфидом. Вещество представляет собой прозрачную, окрашенную в желтый цвет жидкость со специфическим запахом: т. кип. 89—90° при 140 мм; d_4^{20} 1,294; n_D^{20} 1,4045; найдено *MR* 49,03; вычислено *MR* 50,56.

Найдено %: S 24,80; F 38,1
$C_4F_5S_2H$. Вычислено %: S 25,30; F 37,6

12. β-Моногидроперфторпропил-β-оксиэтилсульфид. В стальной цилиндр емкостью 70 см³ вносилось 10 г β-оксиэтилмеркаптана, 20 г перфторпропилена и 0,8 г сухого ед-

кого натра. Герметично закрытый цилиндр нагревался в течение 6 час. при 100—120°. После нагревания и последующего охлаждения цилиндр вскрывался и из него отгонялся непрореагировавший олефин. Сырой продукт промывался щелочью, экстрагировался диэтиловым эфиром и высушивался прокаленным сульфатом магния в течение ночи. После сушки эфир был отогнан, а остаток фракционировался в вакууме. Была выделена фракция с т. кип. 53—54° при 5 мм; β-моногидроперфторпропил-β-оксиэтилсульфид представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость, с приятным запахом: выход 6 г, или 20,5% от теории; d_4^{20} 1,546; n_D^{20} 1,3835; найдено *MR* 34,5; вычислено *MR* 35,51.

Найдено %: S 14,60
$C_5H_6OSF_6$ Вычислено %: S 14,05

13. Присоединение диэтилимина к перфторпропилену. В стальной цилиндр из нержавеющей стали емкостью 70 см³ вносилось 10 г диэтиламина, 20 г перфторпропилена и 1 г буры. Герметично закрытый цилиндр нагревался 4 часа при температуре 90°. По окончании нагревания цилиндр охлаждался до —70°, из него отгонялся непрореагировавший олефин. Полученная жидкость промывалась водой, экстрагировалась эфиром и сушилась сульфатом магния. После сушки продукт фракционировался в вакууме. Была выделена фракция с т. кип. 89° при 22 мм, представляющая собой диэтиламид α-гидроперфторпропионовой кислоты (прозрачная, бесцветная жидкость с неприятным запахом): d_4^{20} 1,228; n_D^{20} 1,3910; найдено *MR* 38,92; вычислено *MR* 38,39.

Найдено %: F 38,8; N 6,80
$C_7H_{11}F_4ON$. Вычислено %: F 37,9; N 6,95

ВЫВОДЫ

1. Перфторпропилен в присутствии щелочей легко присоединяет спирты и меркаптаны, причем атомы водорода гидроксильной группы спиртов или сульфгидрильной группы меркаптанов, в противоположность тому, как это имеет место в случае пропилена, присоединяются к среднему атому углерода перфторпропилена.

2. Образующийся в результате реакции перфторпропилена со спиртами β-моногидроперфторпропилалкиловые эфиры легко омыляются в эфиры α-моногидроперфторпропионовой кислоты (доказательство порядка присоединения).

3. Наряду с нормальной реакцией присоединения, ведущей к образованию β-моногидроперфторпропилалкиловых эфиров, получается значительное количество перфтораллилалкиловых эфиров (соответственно перфтораллилалкилсульфидов в случае реакции с меркаптанами).

4. Установлено, что атомы фтора трифторметильной группы перфторпропилена, в противоположность соединениям, несущим трифторметильную группу при атомах, не имеющих кратных связей с соседними, обладают значительной подвижностью.

5. Образование перфтораллиловых производных при реакции перфторпропилена с веществами, содержащими подвижные атомы водорода (спирты, меркаптаны и др.), не может рассматриваться как непосредственный обмен атома фтора трифторметильной группы перфторпропилена (на алкоксил- или алктио-группу), а является результатом анионоидной атаки нуклеофильным реагентом крайнего атома углерода перфторпропилена с наименьшей электронной плотностью; в момент атаки происходит перемещение кратной связи и один из атомов фтора трифторметильной группы удаляется в виде аниона.

Поступило
9. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 261 (1952).
2. E. Lewis, M. Naylor, J. Am. Chem. Soc. 69, 1968 (1947); Химия фтора, 2, 369 (1940).
3. Young, Murray, J. Am. Chem. Soc. 70, 2814 (1948); J. Am. Chem Soc. 70, 2816 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

Т. В. ТАЛАЛАЕВА и К. А. КОЧЕШКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. БЕНЗИЛЛИТИЙ

Бензиллитий как простейший представитель литийорганических соединений жирноароматического ряда представляет значительный интерес; его свойства отличаются от алифатических и ароматических соединений в сторону значительного повышения реакционной способности (используемой в основном для аналитических целей) [1]. Вероятно, этой повышенной реакционной способностью и объясняется то, что до сих пор не было удовлетворительных методов получения бензиллития в чистом виде как в растворах, так и в изолированном, твердом (кристаллическом) состоянии. Действительно, обычные пути синтеза литийорганических соединений здесь мало применимы.

Так, при прямом действии лития на галоидный бензил реакция не останавливается на стадии литийорганического соединения, так как оно немедленно вступает в реакцию конденсации с галоидным бензилом, образуя дибензил [2]:

$$C_6H_5CH_2X + 2Li \rightarrow C_6H_5CH_2Li + LiX;$$

$$C_6H_5CH_2X + C_6H_5CH_2Li \rightarrow LiX + C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5.$$

Обменная реакция между литийорганическими соединениями и галоидными бензилами протекает более сложно

$$nC_4H_9Li + C_6H_5CH_2Cl \rightarrow nC_8H_{18} + C_6H_5CH_2C_4H_9 + C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5.$$

Конденсации идут с такой легкостью, что доказать промежуточное образование бензилллития удается лишь косвенно; взаимодействие хлористого бензила с н. бутиллитием при —50° и последующая карбонизация твердой углекислотой дают небольшое количество фенилуксусной кислоты [3]:

$$C_6H_5CH_2Cl + nC_4H_9Li \rightarrow C_6H_5CH_2Li + nC_4H_9Cl \xrightarrow{CO_2} C_6H_5CH_2COOLi.$$

Большего внимания заслуживают обменные реакции между магнийорганическими соединениями и литием или RLi:

$$C_6H_5CH_2MgCl + 2Li \rightarrow C_6H_5CH_2Li + LiCl + Mg; \quad (1)$$

$$C_6H_5CH_2MgCl + 2C_6H_5Li \rightarrow C_6H_5CH_2Li + (C_6H_5)_2Mg + LiCl. \quad (2)$$

Однако как первая, так и вторая реакции, помимо того что они протекают крайне медленно и дают не всегда воспроизводимые результаты, приводят всегда к смеси бензиллития, магнийорганического соединения и соли лития [4].

Наконец, были описаны опыты по выделению бензиллития при обменной реакции дибензилртути и этиллития:

$$(C_6H_5CH_2)_2Hg + 2C_2H_5Li \rightarrow 2C_6H_5CH_2Li + (C_2H_5)_2Hg.$$

Этот метод также имеет большие недостатки и не смог найти применения для удобного синтеза бензиллития. Затруднительно было приготовление больших количеств исходных соединений — как чистой дибензилртути, так и этиллития, так как до последнего времени его синтез вели, исходя из диэтилртути и лития. Кроме того, недостатком являлось образование при этой реакции той же высокотоксичной диэтилртути.

Авторы, описавшие этот метод, не смогли получить достаточных количеств бензиллития, а также, повидимому, имели не совсем чистый препарат, который мазался и не отделялся от стенок; анализ бензиллития производился разложением спиртом всего полученного количества в приборе для фильтрования. Выход бензиллития не был указан [5].

Как уже сообщалось ранее, нами разработан доступный метод получения чистого кристаллического этиллития [6] на основе реакции бромистого (соответственно хлористого) этила с литием, минуя применявшиеся ранее высокотоксичные ртутные соединения. Это позволило ближе исследовать обменные реакции этиллития с металлоорганическими соединениями других металлов, в частности сурьмы [7]. Эта методика была успешно применена и для синтеза бензиллития

$$(C_6H_5CH_2)_3\,Sb + 3C_2H_5Li \rightarrow 3C_6H_5CH_2Li + (C_2H_5)_3\,Sb.$$

Получение чистого бензиллития представляет известные экспериментальные трудности из-за малой устойчивости этого соединения и его высокой реакционной способности. Работа должна проводиться с чистыми исходными соединениями (трибензилсурьма, этиллитий) в сухих растворителях (пентан, бензол свободный от тиофена) в атмосфере чистого, сухого азота, в специальных приборах, позволяющих соблюдать условия изолированности от влаги и кислорода воздуха [7].

Интересно отметить, что при температуре реакции выше 40° резко меняется окраска раствора и осадка, переходя в оранжевую и далее, при повышении температуры, в темную коричнево-красную. Подобное изменение наблюдалось ранее Хейном [5] с сотрудниками и ошибочно приписывалось образованию литиевых «красно-фиолетовых соединений типа динатрийстильбена $C_6H_5CHNa — CHNaC_6H_5$». При проведении реакции при 65—75° и избытке этиллития нами выделено с количественным выходом коричнево-красное кристаллическое соединение, по анализу на литий строго отвечающее соединению формулы $C_7H_6Li_2$. Соединение типа $C_6H_5CHLi — CHLiC_6H_5$ содержало бы лития вдвое меньше.

Трибензилсурьму в виде белоснежного мелкокристаллического порошка мы получали под азотом, в приборе на шлифах, при действии треххлористой сурьмы на хлористый бензилмагний. Методика получения трибензилсурьмы, описанная Цукерваником и Смирновым [8], аппаратурно аналогичная синтезу трибензилмышьяка [9], более громоздка и менее удобна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение трибензилсурьмы. Получение эфирного раствора хлористого бензилмагния проводят в трехгорлой колбе емкостью 1 л, соединенной на шлифах с обратным холодильником, капельной воронкой, мешалкой с ртутным затвором и источником сухого чистого азота. Холодильник присоединен к склянке Тищенко с концентрированной серной кислотой. В колбу, заполненную азотом, помещают 8,1 г (0,33 атм) магния, активированного иодом, и 200 мл абсолютного эфира. Приливают ~ 5 мл хлористого бензила для начала реакции, остальное количество разбавляют 100 мл абсолютного эфира и прибавляют постепенно при энергичном кипении, что занимает около 35 мин. (всего 42,4 г, 0,33 мол.). Затем кипятят еще 15 мин., охлаждают колбу льдом (не прекращая тока азота).

Далее, не прекращая охлаждения при хорошем перемешивании, прибавляют в течение 10—15 мин. раствор 22,8 г (0,1 мол.) треххлористой сурьмы в 100 мл абсолютного эфира. По окончании прибавления содержимое колбы представляет собой довольно густую светлосерую массу. Пропуская ток азота, колбу, быстро отъединив от мешалки, закрывают пробкой, снимают холодильник и выливают реакционную смесь, не прекращая пропускания азота, в большую закрытую воронку (емкость 0,75 л) для фильтрования под азотом (с пористым стеклянным фильтром). Воронка и приемник для фильтрата предварительно тщательно высушены, заполнены азотом. Закрывают воронку и фильтруют под давлением азота. Оставшийся на стенках колбы осадок смывают небольшим количеством абсолютного эфира и тоже быстро переносят на фильтр. Осадок на фильтре промывают 4 раза по 50 мл абсолютного эфира; фильтрат, слегка мутный, оставляют под азотом до следующего дня. Далее, его фильтруют под азотом через сухой складчатый фильтр в двугорлую азотную трубку, соединенную с холодильником и приемником, заполненными азотом. Затем отгоняют под азотом эфир до объема ~ 40 мл. Азотную трубку отъединяют от холодильника, охлаждают до комнатной температуры, не прекращая тока азота, приливают 30 мл пентана и охлаждают льдом. Выпадающие мелкие белоснежные кристаллы отфильтровывают под давлением азота, промывают 3 раза пентаном, сушат в токе азота и запаивают в ампулы. Выход 50—55% от теории. Температуру плавления трибензилсурьмы (87°) определяют в капилляре, запаянном под азотом. В литературе указана т. пл. 85—90° [8].

Для анализа [10] вещество запаивают в ампулы под азотом в количестве примерно 0,2—0,4 г. Ампулу взвешивают, вскрывают, вещество высыпают в колбу Кьельдаля и ампулу снова взвешивают (очень быстро).

Найдено %: Sb 31, 14; 30,71
$C_{21}H_{21}Sb$. Вычислено %: Sb 30, 57

Получение кристаллического бензиллития. Раствор трибензилсурьмы готовят, быстро вскрывая ампулу с трибензилсурьмой и присоединяя ее кусочком гибкого толстостенного каучука, во встречном токе азота, к прибору, в котором производится растворение, и пересыпают осадок. Затем приливают растворитель и слегка подогревают (в случае мути раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр, предварительно высушенный над пятиокисью фосфора, в атмосфере азота) [7]. Все операции присоединения приборов проводят быстро и так, чтобы растворы веществ были непрерывно защищены проходящим током сухого чистого азота. Азот из баллона (содержание кислорода не более 0,3%) очищают, пропуская через две печи длиной по 85 см с медной стружкой при 450° и через три печи такой же длины колонки с хлористым кальцием, едким кали и пятиокисью фосфора на стеклянной вате.

В специальный прибор [7], предварительно тщательно высушенный и заполненный азотом, помещают прозрачный раствор 9,5 г (1 мол.) трибензилсурьмы в смеси 50 мл сухого, свободного от тиофена, бензола и 50 мл пентана и охлаждают до 0°. Затем туда же приливают (через верхний отвод прибора) из бюретки 44,3 мл прозрачного бензольного раствора этиллития (2,59 г этиллития, 3 мол.); прибор закрывают и оставляют реакционную смесь на ночь при 0°. Желтая окраска бензиллития появляется немедленно при сливании растворов, затем появляется муть и начинает выпадать тонкий лимонно-желтый осадок бензиллития, легко образующих крупные хлопья, постепенно оседающие на стенках прибора. При проведении реакции при комнатной температуре она практически заканчивается через 1—2 часа. При приливании этиллития к раствору трибензилсурьмы, нагретому до 30—35°, или при подогревании реакционной смеси до этой температуры — реакция проходит за 20—30 мин. Для фильтрования осадка бензиллития к боковому отводу прибора (защищая

раствор проходящим током азота) присоединяют прибор для фильтрования с пористым стеклянным фильтром [7], предварительно высушенный и заполненный азотом. Пропускают через приборы 5 мин. азот, за это время счищают через верхнее отверстие прибора осадок бензиллития палочкой со стенок, раздавливая комочки, если они образовались, закрывают прибор и, переворачивая, фильтруют осадок. Приемник для фильтрата соединен с осушающей системой. Смывают остатки осадка из прибора небольшим количеством пентана, отъединяют первый прибор, оставляя прибор для фильтрования соединенным через боковой отвод с проходящим током азота, что непрерывно сохраняет прибор под небольшим давлением азота. Через верхнее отверстие (открывая его на короткое время!) промывают осадок на фильтре 3 раза по 20 мл сухого пентана, затем перемешивают осадок палочкой и, наклоняя прибор на бок, сушат осадок в проходящем токе азота (поступающего из бокового отвода через фильтр), время от времени встряхивая. Приемник с фильтратом отъединяют.

Для получения сухого, легко пересыпающегося препарата бензиллитий сушат около 1—1,5 час. Полученный таким образом лимонно-желтый осадок бензиллития обычно переносится в большую ампулу (заполненную азотом) через боковой отвод прибора для взвешивания и растворения, одновременно берут 2—3 навески для анализа бензиллития.

Ампулы с навесками для анализа нельзя оставлять, и анализ проводят немедленно. Методика анализа применяется та же, что и для анализа ароматических кристаллических соединений лития [7].

Препарат, полученный при 0° по анализу, дает 7,18—7,22% лития; препарат, полученный при комнатной температуре, дает 7,4—7,5% лития. (Вычислено для C_4H_7Li %: 7,08.) Анализ раствора бензиллития проводится обычным методом с двойным титрованием [11].

Полученный бензиллитий (3,8—4,2 г; выход 50—56%) тотчас же применяется для дальнейших реакций или переводится в эфирный раствор. Если раствор мутный, его фильтруют под азотом, затем запаивают в ампулы. В виде раствора бензиллитий может сохраняться несколько дней, а в сухом виде (конечно, под азотом) изменяется в цвете и слипается уже на следующий день.

ВЫВОДЫ

1. Получен кристаллический бензиллитий по реакции взаимодействия трибензилсурьмы с этиллитием в пентанобензольном растворе и исследованы его свойства.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
10. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, G. Haubein, J. Am. Chem. Soc. 66, 1515 (1944); K. Ziegler, Ann. Chem. 473, 31 (1929); К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия калия, рубидия и цезия, вып 1, Изд. АН СССР, М. —Л., 1949, стр. 352.
2. I. Perrine, H. Rapoport, Anal. Chem. 20, 635 (1948); G. Wittig, I. Witt, Ber. 74, 1474 (1941); K. Ziegler, F. Dersch, Ber. 64, 448 (1931).
3. H. Gilman, G. Haubein, J. Am. Chem. Soc. 66, 1515 (1944).
4. K. Ziegler, F. Dersch, Ber. 64, 448 (1931).
5. F. Hein, E. Petzchner, K. Wagler, F. Segitz, Z. anorg. allgem. Chem. 141, 204 (1924).
6. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН 77, 621 (1951).
7. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 126 (1953).
8. И. Цукерваник, Д. Смирнов, ЖОХ 7, 1527 (1937).
9. Я. Додонов, Г. Медокс, Ber. 68, 1254 (1935).
10. К. А. Кочешков, А. П. Сколдинов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута, Изд. АН СССР, М.— Л., 1947, стр. 123.
11. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, вып. 1, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 352.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. А. КОЛЕСОВА, Э. В. КУХАРСКАЯ, Д. Н. АНДРЕЕВ

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ

Развитие области кремнеорганических соединений ставит перед исследователями ряд задач по изучению их химических и физических свойств, в частности, задачу о структуре этих соединений. Кремнеорганические соединения по своим химическим свойствам, как правило, отличаются от их углеводородных аналогов. Возникает вопрос, в какой степени структура молекул этих соединений отличается от структуры молекул соответствующих углеводородных аналогов.

При решении задачи о структуре углеводородов большую помощь оказало изучение их колебательных спектров методами инфракрасной спектрометрии и комбинационного рассеяния света. Естественно привлечь эти методы и для исследования структуры кремнеорганических соединений. Кроме того, колебательный спектр, представляющий собой однозначную характеристику химического соединения (по частотам, интенсивности и состоянию поляризации спектральных линий), оказывает большую услугу при проведении молекулярного спектрального анализа. Такой анализ уже завоевал себе прочное место в органической химии, так как он позволяет решать многие аналитические задачи, которые не могут быть разрешены средствами современного химического анализа. В литературе имеется сравнительно небольшое число работ, посвященных изучению комбинационных и инфракрасных спектров кремнеорганических соединений.

Нами предпринято изучение спектров комбинационного рассеяния ряда кремнеорганических соединений. В настоящей статье приводятся результаты изучения комбинационных спектров метилэтилсиланов. Исследовались следующие соединения:

1. Триметилсилан $(CH_3)_3SiH$. Получен из трихлорсилана и метилмагнийбромида; т. кип. 10,0 — 10,5° (т. кип. 9—11° [1]).

2. Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$. Получен из четыреххлористого кремния и метилмагнийбромида; т. кип. 26°; d_4^{20} 0,6411; n_D^{20} 1,3578; найдено MR 30,11; вычислено MR 30,28 [2]. Литературные данные т. кип. 26—26,5° [3, 4, 5]; d_4^{20} 0,646 [5]; 0,6480 [4]; n_D^{20} 1,3591 [4].

3. Триметилэтилсилан $(CH_3)_3Si(C_2H_5)$. Получено из этилтрихлорсилана и метилмагнийбромида: т. кип. 62—62,5°; d_4^{20} 0,6851; n_D^{20} 1,3818; найдено MR 34,64; вычислено MR 33,91 [2]. Литературные данные: т. кип. 62° при 760 мм; d_4^{20} 0,6849; n_D^{20} 1,3820 [6].

4. Диметилдиэтилсилан $(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$. Получен из диэтилдихлорсилана и метилмагнийбромида; т. кип. 95,5°; d_4^{20} 0,7168; n_D^{20} 1,4010; найдено MR 39,32; вычислено MR 39,54 [2]. Литературные данные: т. кип. 95,7—96,2° при 760 мм; d_4^{20} 0,7168 [7].

5. Метилтриэтилсилан $(CH_3)Si(C_2H_5)_3$. Получен из метилтрихлорсилана и этилмагнийбромида: т. кип. 127°; d_4^{20} 0,7470; n_D^{20} 1,4160; найдено MR 43,67; вычисло MR 44,17 [2]. Литературные данные: т. кип. 127° при 760 мм; d_4^{20} 0,7473; n_D^{20} 1,4160 [6].

Комбинационные спектры триметилсилана, триметилэтилсилана, диметилдиэтилсилана и метилтриэтилсилана исследовались впервые. Спектр тетраметилсилана уже был описан в литературе [8].

Спектры комбинационного рассеяния исследованных веществ фотографировались на стеклянном трехпризменном спектрографе (с камерой

Таблица 1

Комбинационные частоты исследованных метилэтилсиланов (в см$^{-1}$)

$HSi(CH_3)_3$	$Si(CH_3)_4$	$Si(CH_3)_4$ Ранк и Борднер [8]	$(CH_3)_3Si(C_2H_5)$	$(CH_3)_2Si(C_2H_5)_2$	$(CH_3)Si(C_2H_5)_3$	$Si(C_2H_5)_4$ Андерсон [9]
				141(2)		
			155(5)	165(2)		160
	199(10)ш	202			185(4)ш.д.	
219(10)			212(10)ш	215(5)		
251(1)	243(10)ш	239	237(8)р	237(1)д	237(4)ш.д.	249
					279(2)д	
				299(4)	301(5)	303
			330(8)р	330(2)	330(2)	
				358(2)		
					372(2)	
			433(0)д			393
600(5)						
623(20)	590(20)р*	598	580(20)р*	568(20)р*	559(20)*	553*
				577(1)		
			664(8)р	653(4)д	646(5)д	625
	690(10)ш	696	690(10)	680(3)	678(2)д	
718(8)				704(3)		
			750(1)д		743(5)д	736
			770(1)д	776(3)д	791(2)д	
839(1)			833(3)д	825(1)д		
	859(7)ш	863	860(1)д		869(0)	865
908(1)				907(0)	909(0)	
				947(0)	950(0)	
			969(3)	972(6)	969(7)	978
			1013(5)	1009(6)р	1009(7)ш	1021
						1200
			1230(1)д	1230(4)	1228(5)д	
	1249(2)д		1249(3)д	1247(1)	1246(1)	
1258	1260(2)д	1264				
1414	1418(7)д	1427	1411(8)	1406(8)	1410(8)д	1423
			1461(5)	1458(8)	1461(10)д	1467
2118(10)						
				2735(2)	2735(2)	2734
						2813
			2881(20)ш	2880(20)ш	2881(20)ш	2885
2902(10)	2898(20)ш	2905	2897(20)ш	2904(20)ш	2899(20)ш	2912
				2944(1)		
2967(10)	2957(20)ш	2963	2957(20)ш	2959(20)ш	2958(20)ш	2950

Примечание. В скобках дана относительная визуально определенная интенсивность линий (интенсивность линии 1246 см$^{-1}$ в спектре метилтриэтилсилана принята за единицу).

Обозначения: ш — широкая; р — резкая; д — диффузная.

$f = 270$ мм). Вещество, помещенное в стеклянную цилиндрическую кювету с зачерненным рогом на конце, освещалось светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 при помощи светосильной установки (одноламповый осветитель с элиптическими зеркалами). Возбуждение производилось радиа-

цией $\lambda = 4358$ Å. Фиолетовая часть ртутного спектра поглощалась фильтром (насыщенный раствор азотистокислого натрия в воде, слой 2 см). Спектры фотографировались на высокочувствительных пластинках, время экспозиции составляло 2—3 часа. Комбинационные частоты исследованных нами веществ приведены в табл. 1. Здесь же приведены литературные данные для тетраметилсилана [8] и тетраэтилсилана [9].

В настоящей стадии исследования не представляется возможным дать полную интерпретацию спектров этих веществ. Достаточно полно интерпретирован только спектр тетраметилсилана по аналогии со спектром тетраметилметана [10]. Так же, как и в комбинационных спектрах углеводородов, в спектрах исследованных нами кремнеорганических соединений имеются частоты валентных и деформационных колебаний метильной группы. Частоты в области 1230—1260 $см^{-1}$ являются частотами качаний метильной группы, частота $\sim$1415 $см^{-1}$ относится к деформационному колебанию Н—С—Н группы CH_3; частота $\sim$1460 $см^{-1}$ является частотой деформационного колебания Н — С — Н группы CH_2.

В области больших смещений (2700—3000 $см^{-1}$) лежат частоты валентных колебаний С — Н (группы CH_2 и CH_3). Следует отметить, что в спектрах кремнеорганических соединений число этих частот значительно меньше, чем в спектрах их углеводородных аналогов (см. табл. 2) и соответствует числу частот, ожидаемому из расчетных данных [13]. Согласно расчетным данным, группа CH_3 должна иметь две валентные частоты: симметричную 2902 и вырожденную 2983 $см^{-1}$, группа CH_2— также две частоты: симметричную 2884 и антисимметричную 2922 $см^{-1}$.

В спектрах триметилсилана и тетраметилсилана нами действительно наблюдено по две частоты: около 2900 и 2960 $см^{-1}$. Частота около 2900 является, очевидно, частотой симметричного колебания группы CH_3. Частоту около 2960 $см^{-1}$ следует, повидимому, отнести к вырожденному колебанию группы CH_3.

Таблица 2

Частоты валентных колебаний С—Н

Изобутан [11]	Триметилсилан	Тетраметилметан [8]	Тетраметилсилан	2,2-Диметилбутан [12]	Триметилэтилсилан	3,3-Диметилпентан [12]	Диметилдиэтилсилан	3-Метил-3-этилпентан [12]	Метилтриэтилсилан
								2663	
2628		2712		2713		2674		2734	
2718		2745		2739		2712		2857	2735
2778		2794		2855		2736	2735	2883	2881
2868		2864		2870	2881	2855		2897	
2906	2902	2892	2898	2893	2897	2864	2880	2915	2899
2936		2911		2904		2890	2904	2932	
2959		2937		2942		2907		2943	
	2967	2955	2957	2963	2957	2942	2944	2966	2957
						2967	2959		

В спектрах триметилэтилсилана, диметилдиэтилсилана и метилтриэтилсилана также наблюдаются две частоты метильной группы: $\sim$2900 и $\sim$2960 $см^{-1}$. Кроме того, наблюдается частота 2880 $см^{-1}$, являющаяся, очевидно, частотой симметричного колебания группы CH_2. Антисимметричная же частота группы CH_2 в спектрах не появляется, и только в случае диметилдиэтилсилана нами найдена слабая линия 2944 $см^{-1}$, которую, видимо, можно отнести к антисимметричному колебанию группы

CH_2. Частота 2735 $см^{-1}$ появляется в спектрах соединений, содержащих несколько этильных групп.

Частота 2118 $см^{-1}$ в спектре триметилсилана является частотой валентного колебания Si — H. По сравнению с частотой аналогичного колебания в силане SiH_4 (2180 $см^{-1}$) эта частота смещена на 60 $см^{-1}$.

Согласно интерпретации Кольрауша [10], частота 590 $см^{-1}$ в спектре тетраметилсилана является частотой полносимметричного колебания Si — C. В спектрах исследованных нами веществ при переходе от тетраметилсилана и тетраэтилсилану частота этого колебания (область 550—600 $см^{-1}$) обнаруживает характерное смещение: по мере последовательной замены метильных групп на этильные эта частота меняет свою величину скачками приблизительно в 10 $см^{-1}$ (в табл 1 эта частота помечена значком *). В спектре триметилсилана эта частота имеет значение 623 $см^{-1}$. Отметим в заключение, что в спектре тетраметилсилана нами обнаружено две частоты 1249 и 1260 $см^{-1}$ вместо одной 1264, наблюденной Рэнком и Борднером [8].

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры комбинационного рассеяния кремнеорганических соединений: триметилсилана, тетраметилсилана, триметилэтилсилана, диметилдиэтилсилана и метилтриэтилсилана.

2. Частоты валентных и деформационных колебаний групп CH_2 и CH_3 лежат в той же области спектра, что и у их углеводородных аналогов.

3. Число частот валентных колебаний C—H-групп CH_2 и CH_3 в спектрах исследованных кремнеуглеводородов меньше, чем в спектрах их углеводородных аналогов, и соответствует числу частот, ожидаемому из расчетных данных.

4. Частота полносимметричного колебания Si — C уменьшается по мере замены в исследованных соединениях метильных групп на этильные.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
3. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Taylor, C. Walden, J. Am. Chem. Soc. 66, 842 (1944).
2. E. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).
3. F. Whitmore, K. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 68, 481 (1946).
4. H. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 69, 3049 (1947).
5. Z. Aston, R. Kennedy, J. Am. Chem. Soc. 62, 2567 (1940).
6. F. Whitmore и др., J. Am. Chem. Soc. 68, 475 (1946).
7. A. Bygden, Inaugural Diss., Uppsala, Sweden (1916); C. A. 14, 1974 (1920).
8. D. Rank, E. Bordner, J. Chem. Phys. 3, 348 (1935).
9. T. Anderson, J. Chem. Phys. 4, 161 (1936).
10. K. Kohlrausch, Ramanspektren, 1943.
11. K. Kohlrausch, F. Köppl, Z. phys Chem., 26, 209 (1934).
12. П. Бажулин и др., Изв. АН СССР, ОХН № 3, 198 (1943).
13. М. Волькенштейн, М. Ельяшевич, Б. Степнаов, Колебания молекул, Гостехтеоретиздат, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. ГИПП, Л. Г. МАКАРОВА, К. К. МОЗГОВА

ПРИМЕНЕНИЕ СОЛИ $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$ В МЕТОДЕ ДВОЙНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

В разработанном одним из нас совместно с Кочешковым [1] методе двойных диазониевых солей синтеза сурьмяноорганических соединений исходными диазониевыми солями были соли Мэя $ArN_2Cl \cdot SbCl_3$ (Ar-фенил-, *p*-толил, *o*-, *m*-, *p*-хлорфенил, *p*-бромфенил, *p*-иодфенил, *o*-анизил, *p*-анизил, *o*-фенетил), при разложении которых цинковой пылью в кипящем этилацетате образуется, как правило, несколько продуктов. Преобладающим направлением реакции является образование моноарилированного производного трехвалентной сурьмы; в значительной степени протекают реакции образования диарилстибинхлорида и триарилстибиндихлорида и в незначительном количестве образуется триарилстибин.

В дальнейшем Реутов и Птицына [2] показали, что образование триарилстибиндихлорида по методу двойных диазониевых солей является вторичной реакцией, которой можно избежать, обрабатывая продукты реакции в отсутствие кислорода воздуха или же при комнатной температуре. В этих условиях образуются только моно- и диарилированные производные трехвалентной сурьмы. Эти же авторы нашли также, что если после разложения соли Мэя в обычных условиях диазометода к реакционной смеси добавить дополнительное количество соли Мэя, то в качестве единственного продукта реакции образуется производное пятивалентной сурьмы — дифенилстибиновая кислота (после гидролиза) *.

Естественно было ожидать, что разложение двойной диазониевой соли иного состава, чем соль Мэя, а именно такой, в которой на один моль треххлористой сурьмы приходится два моля хлористого арилдиазония, т. е. соли состава $(ArN_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$, должно благоприятствовать образованию в качестве главного продукта рекции полиарилированных производных сурьмы. При попытке получения соли такого состава взаимодействием двух молей хлористого фенилдиазония, полученного диазотированием анилина в солянокислом растворе, с одним молем треххлористой сурьмы образовалась только соль Мэя. Двойная диазониевая соль состава $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$ была получена с выходом в 80% диазотированием двух молей солянокислого анилина в метилово-спиртовом растворе амилнитритом и сливанием полученного диазораствора с метилово-спиртовым раствором одного моля треххлористой сурьмы.

При разложении этой соли в условиях, применяемых для получения сурьмяноорганических соединений диазометодом [1] (цинком в кипящем этилацетате), в качестве преобладающего продукта реакции получен дифенилхлорстибин с выходом 46%, наряду с весьма незначительным количеством фенилдихлорстибина. Разложение соли $(C_6H_5N_2Cl_2) \cdot SbCl_3$ цинком в этиловом спирте, так же как разложение соли Мэя в этом же растворителе цинком, приводит к образованию смеси продуктов, главным из которых является производное пятивалентной сурьмы—трифенилди-

* Настоящая работа выполнена еще без учета данных Реутова и Птицыной.

хлорстибин. Разложение этой соли в других растворителях (ацетоне, бензоле, хлороформе, амилацетате, диизоамиловом эфире, метилформиате, метиловом спирте), а также разложение ее в этилацетате другими металлами, кроме цинка (порошками сурьмы, меди, железа, магния, алюминия, амальгамы алюминия и цинка, сплава цинка с медью), снижает выход дифенилхлористибина за счет образования монофенилированного производного трехвалентной сурьмы и трифенилдихлорстибина (табл. 1 и 2).

Оказалось также, что если исключить стадию выделения двойной диазониевой соли при синтезе сурьмяноорганических соединений проведением диазотирования солянокислого анилина в присутствии треххлористой сурьмы и небольшого количества соляной кислоты нитритом натрия в этилацетате и разложением полученной реакционной массы цинком, то единственным продуктом реакции является получающийся с выходом 50—54% трифенилстибин, что представляет собой новый метод синтеза этого соединения через диазосоединения. Трифенилстибин оказывается единственным продуктом реакции и при проведении разложения в этих условиях в присутствии сернокислого натрия в качестве водоотнимающего средства. При разложении в присутствии хлористого кальция образование трифенилстибина заменяется образованием трифенилдихлорстибина, получающегося с выходом 46%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение двойной диазониевой соли $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$. 52 г (0,4 мол.) солянокислого анилина растворяют в 200 мл метилового спирта и при охлаждении до —5° при механическом перемешивании диазотируют 52 г (небольшой избыток) амилнитрита с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше —2°. Через 10—15 мин. по окончании прибавления амилнитрита приливают раствор 45,6 г (0,2 мол.) треххлористой сурьмы в 60 мл метилового спирта. Выпавшую двойную соль отсасывают, промывают 2 раза небольшим количеством метилового спирта, 2 раза эфиром и сушат на воздухе. Выход 82—87 г.

Двойная диазониевая соль $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$ представляет собой желтый порошок, незначительно растворимый в спирте и ацетоне, разлагающийся водой, очень мало растворимый в этилацетате, в эфире и хлороформе не растворимый. Разлагается при температуре ~100°. Устойчив к удару и температуре до 40°.

Найдено %:	N 10,18; 10,02;	Sb 24,24; 23,33
$(C_6H_5N_2Cl_2)_2 \cdot SbCl_3$. Вычислено %:	N 10,99;	Sb 23,91
$C_6H_5N_2Cl \cdot SbCl_3$. Вычислено %:	N 7,59;	Sb 33,04

Получение дифенилхлорстибина. Разложение двойной диазониевой соли ведут в особом сосуде, представляющем собой трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1—1,5 л, имеющую снизу цилиндрическое сужение ($^1/_{12}$—$^1/_{14}$ общего объема колбы), куда и помещают всю реакционную смесь. Верхняя часть колбы предназначена для образующейся в момент разложения пены. Колба снабжается мешалкой Витта, расширенная часть которой должна соответствовать суженной нижней части колбы. Такая форма сосуда позволяет возможно быстро охладить реакционную смесь по окончании первой бурной стадии разложения погружением суженной части в ледяную воду, а также обеспечивает хорошее перемешивание реакционной смеси, что существенным образом влияет на выход. В суженную часть колбы помещают 15 г соли $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$, 50 мл этилацетата и при перемешивании мешалкой всыпают 7 г (вдвое больше теории) цинковой пыли. Происходит бурное разложение с обильным образованием

Таблица 1

Разложение двойной соли $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$ в разных растворителях *

Растворитель (50 мл)	Начальная температура в °C	Выход на фенил в %			Использование фенила в %	Примечание
		R_2SbCl_3	RSbO	R_2SbAc		
Этиловый спирт .	40—50	15,2	6,4	3,7	25,3	Очень энергичное разложение
Ацетон	50	6	1,6	13,2	20,5	То же
Бензол	70	Следы				Разложение идет очень слабо и не заканчивается даже через несколько часов
Хлороформ . . .	60	6	0,8	5,1	11,9	Разложение идет слабо, приходится подогревать, через несколько часов часть соли не разложена
Амилацетат . . .	130	2,4	2,4	17,2	22,0	Очень энергичное разложение
Диизоамиловый эфир	100	—	3,2	Следы	3,2	Разложение идет энергично
Метиловый спирт	60	—	1,2	13	14,2	Энергичное разложение
Метилформиат . .	10,5	—	10	12,5	22,5	То же
Вода	75	Следы	—	—	—	Получено ~20% фенола. Разложение энергичное
Жидкий аммиак .	Охлаждение тв. CO_2 и эфиром	—	—	—	—	Очень энергичное разложение

* Для разложения бралось 15 г двойной соли и 7 г Zn.

пены, температура повышается до 75—78°. В момент, когда пена начинает спадать, сосуд охлаждают снаружи водой со льдом. Очень важно во-время начать охлаждение, не слишком рано, чтобы не задержать конечной стадии разложения. Все разложение протекает в несколько секунд. Когда смесь охладится, ее отфильтровывают от избытка цинка и от фильтрата отгоняют в небольшом вакууме большую часть этилацетата. Раствор разбавляют пятикратным количеством этилового или метилового спирта и выливают в смесь аммиака со льдом (50 мл 25%-ного NH_4OH, 100 мл воды, 100 г льда). Выпадает вязкий осадок, который оставляют отстаиваться в течение нескольких часов. Большую часть жидкости сливают, осадок отсасывают и извлекают из него дифенилстибиноксид промыванием хлороформом или дихлорэтаном. Хлороформ отгоняют на водяной бане, оставшееся масло дифенилстибиноксида обрабатывают небольшим количеством концентрированной соляной кислоты в присутствии спирта,

Таблица 2

Разложение двойной соли $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$ разными металлами*

Начальная температура в °C	Металл	Характер разложения	Выход в %			Использование C_6H_5 в %	Примечание
			R_2SbCl_2	RSbO	R_2SbAc		
75	Fe	Энергичное . .	—	11	Следы	11	При более низких температурах разложение идет вяло
75	Sb	Умеренное . .	12	28	3	43	Приходится подогревать для начала разложения
70	Cu	Умеренное . .	Следы	12	Следы	12	Часть соли не разложилась, несмотря на подогревание
65	Mg	Энергичное после подогревания	—	2,8	7,0	9,8	
70	Al	Идет слабо, приходится подогревать во время разложения	—	8,8	—	8,8	
70	Al/Hg**	40 мин. разложение идет вяло, после чего начинает итти энергичнее	—	8,8	—	8,8	Во время разложения слабо подогревалось
70	Zn/Cu**	Очень бурное .	7,2	4	14,2	25,4	
70	Zn/Hg**	Энергичное . .	—	5,6	10,0	15,6	

* Для разложения бралось 15 г двойной соли и двойное против теории количество металла; растворитель — 50 мл этилацетата.

** Пары Al/Hg, Zn/Hg, Zn/Cu — означают амальгамированный Al, соответственно Zn и омедненный Zn.

осадок отсасывают и сушат. Выход 42—46%. После двух кристаллизаций из хлороформа т. пл. 67—68°.

Получение трифенилстибина. К охлажденной до +5—+10° смеси 4,65 г анилина, 5,75 г треххлористой сурьмы в 45 мл этилацетата и 10 мл концентрированной соляной кислоты прибавляют при перемешивании 3,7 г нитрита натрия. По окончании прибавления нитрита для завершения реакции оставляют реакционную смесь стоять 40—45 мин. К реакционной массе, обладающей вследствие содержания в ней воды вязкой консистенцией, при размешивании прибавляют 6,5 г цинковой пыли. Разложение начинается сразу же и происходит очень быстро, без большого вспенивания, поэтому весь процесс можно вести в обыкновенном стакане. По окончании разложения реакционную массу быстро охлаждают внешним охлаждением (льдом) и затем отфильтровывают от цинка. Фильтрат помещают в колбу Вюрца и отгоняют этилацетат в небольшом вакууме до объема реакционной массы в 20 мл. Реакционную массу обрабатывают

дважды 5 N раствором соляной кислоты (20 и 10 мл), кислый водный слой отделяют и этилацетатный раствор выливают в лед с аммиаком (42 мл 25%-ного NH_4OH, 25 мл воды, 130 г льда). Выпавшее желтоватое масло после стояния в течение ночи отделяют от совершенно прозрачного водного слоя и извлекают хлороформом. Растворение в указанных условиях происходит почти нацело, тем самым доказывается почти полное отсутствие образования монофенилстибиндихлорида. По удалении растворителя оставшееся масло переходит при обработке уксусной кислотой в кристаллы слабо желтого цвета. Выход трифенилстибина 50%. После кристаллизации из петролейного эфира температура плавления и смешанная температура плавления с заведомым трифенилстибином 52°.

Получение трифенилдихлорстибина. Методика работы такова же, как и в предыдущем опыте получения трифенилстибина. После окончания диазотации прибавляют 20 г хлористого кальция, после чего реакционную массу перемешивают 1—2 часа и затем подвергают разложению. После обычной обработки получено 3,25 г трифенилдихлорстибина с т. пл. 139—142°, что соответствует 46,2% выхода. Наряду с этим образуется небольшое количество дифенилированного производного трехвалентной сурьмы, выделенного в виде дифенилстибинацетата (0,7 г).

ВЫВОДЫ

1. Получена двойная диазониевая соль состава $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$.
2. При разложении этой соли цинком в этилацетате образуется дифенилхлорстибин с выходом 42—46%.
3. При разложении $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$ цинком в ацетоне, метиловом спирте, метилформиате, бензоле, хлороформе, амилацетате, диизоамиловом эфире, а также при разложении в этилацетате порошками меди, железа, сурьмы, алюминия, магния, амальгамы алюминия и цинка, сплавом цинка и меди, наряду с дифенилированным соединением сурьмы, образуются монофенилстибиндихлорид и трифенилдихлорстибин. Трифенилдихлорстибин является главным продуктом реакции при разложении как соли $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$, так и соли Мэя цинком в этиловом спирте.
4. Найден способ получения диазометодом трифенилстибина, который образуется с выходом 50% при разложении цинком реакционной массы, содержащей двойную диазониевую соль $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot SbCl_3$, полученную диазотированием анилина нитритом натрия в этилацетате в присутствии треххлористой сурьмы и соляной кислоты.
5. При проведении такого разложения в присутствии хлористого кальция образуется трифенилдихлорстибин с выходом 46%.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
10. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 416 (1944).
2. О. А. Реутов, О. А. Птицына, ДАН 79, 819 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. Н. НАЗАРОВ, С. Г. МАЦОЯН, В. А. РУДЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 148. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ XXV. СИНТЕЗ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ 1-ФЕНИЛ-2,5-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОЛОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ*

В одном из предыдущих сообщений нами был описан простой метод получения разнообразных 1-арил-4-пиперидонов циклизацией винилаллилкетонов при помощи первичных ароматических аминов в присутствии воды [1]:

$$-C(=CH-)-CO-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{ArNH_2} \text{1-Ar-2-CH}_3\text{-4-пиперидон}$$

Таким образом, 1-арил-4-пиперидоны стали вполне доступными и могут быть широко использованы для синтезов соответствующих производных пиперидинового ряда. Нам казалось интересным выяснить влияние ароматического остатка при азоте на физиологическую активность сложных эфиров γ-пиперидолов.

В настоящей работе мы описываем синтез вторичных и третичных 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидолов и их разнообразных сложных эфиров. Исходным продуктом для наших синтезов служил 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I), легко получаемый на основе технически доступного диметилвинилэтинилкарбинола и анилина по следующей схеме:

$$CH_3-C(OH)(CH_3)-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-C(=CH_2)-C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow CH_3-C(=CH_2)-CO-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[H_2O]{C_6H_5NH_2} \text{(I)}$$

(I) — 1-C_6H_5-2,5-ди-CH_3-4-пиперидон

При восстановлении 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) натрием во влажном эфире, натрием в абсолютном спирте или при гидрировании его в присутствии платинового и никелевого катализаторов образуется с высоким выходом смесь стереоизомерных 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидолов (II), которая была разделена кристаллизацией из бензина на α- и β-формы, плавящиеся соответственно при 75—76° и 81—82°.

При гидрировании хлоргидрата пиперидона (I) в присутствии Pt-катализатора при нормальных условиях был получен только один хлоргидрат 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 266—267°), отвечающий низкоплавкому основанию (т. пл. 75—76°):

* Статья печатается свыше установленного объема по решению редколлегии.

(I) → (II)

Под влиянием порошкообразного едкого кали в растворе сухого эфира 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I) вступает в реакцию конденсации с ацетиленом и образует с выходом 50% 1-фенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол (III). Последний при исчерпывающем гидрировании ацетиленовой связи в присутствии Pt-катализатора превращается в 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидол (IV) (т. пл. 60—61°, хлоргидрат т. пл. 205—206°). Действием магнийбромэтила на пиперидон (I) был получен с выходом 45% второй стереоизомер 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV) в виде жидкости (хлоргидрат т. пл. 186—187°):

(III) (IV) (V) (VI)

При действии фениллития на 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I) образуется с выходом 83% 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидол (V), который был выделен только в одной стереоизомерной форме. 1-Фенил-2,5-диметил-4-бензил-4-пиперидол (VI) был получен также в одной стереоизомерной форме с выходом 74% по реакции Гриньяра — действием магнийхлорбензила на пиперидон (I).

Таким образом, все описанные выше реакции 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) (каталитическое гидрирование хлоргидрата, конденсация с ацетиленом, взаимодействие с фениллитием и магнийхлорбензилом) проходят пространственно избирательно и в каждом случае приводят к образованию лишь одного стереоизомера. Такое поведение 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона резко отличает его от 1-алкил-2,5-диметил-4-пиперидонов, которые при подобных реакциях всегда дают смесь двух или трех пространственных изомеров.

При действии фениллития на 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидон (VII) [1] получается с высоким выходом 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидол (VIII), выделенный также лишь в одной стереоизомерной форме:

(VII) $\xrightarrow{C_6H_5Li}$ (VIII)

Эта реакция, следовательно, имеет также пространственно избирательный характер, как и в случае 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона.

Этерификацией обеих стереоизомерных форм 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) при помощи ангидридов или хлорангидридов уксусной, пропионовой, бензойной и *p*-нитробензойной кислот были получены соответствующие сложные эфиры. *p*-Нитробензоат каталитически восстанавливался в присутствии платины в *p*-аминобензоат. Этерификация высокоплавкой формы 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола проводилась по способу Спасова [2] в бензольном растворе в присутствии стружек магния:

OH, CH_3, CH_3, N, C_6H_5 (II) $\xrightarrow[(RCO)_2O]{RCOCl}$ OCOR, CH_3, CH_3, N, C_6H_5 (IX)

$R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, p\text{-}O_2NC_6H_4, p\text{-}H_2NC_6H_4$

Хлоргидрат 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV), полученного реакцией Гриньяра, ацетилировался смесью хлористого ацетила и уксусного ангидрида в присутствии металлического магния. Полученный хлоргидрат 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-ацетоксипиперидина (X) выделяется непосредственно после реакции в виде длинных палочек (25—30 мм):

C_2H_5, OH, CH_3, CH_3, N. HCl, C_6H_5 (IV) $\xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CH_3COCl}$ C_2H_5, $OCOCH_3$, CH_3, CH_3, N. HCl, C_6H_5 (X)

Сложные эфиры (ацетат, пропионат и бензоат) 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола (XII) получены действием хлорангидридов или ангидридов соответствующих кислот на литиевый алкоголят 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола (XI), образующийся при взаимодействии фенил-лития с 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидоном (I):

O, CH_3, CH_3, N, C_6H (I) $\xrightarrow{C_6H_5Li}$ C_6H_5, OLi, CH_3, CH_3, N, C_6H_5 (XI) $\xrightarrow{RCOCl}$ C_6H_5, OCOR, CH_3, N, C_6H_5 (XII)

$R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5.$

Все полученные нами сложные эфиры вторичных и третичных 1-фенил-4-пиперидолов для фармакологических испытаний превращались в соля-

нокислые соли путем насыщения эфирных растворов соответствующих оснований сухим хлористым водородом. Хлоргидраты этих эфиров представляют собой бесцветные кристаллические вещества, в различной степени растворимые в воде. Описанные в данной статье сложные эфиры не показали заметного обезболивающего действия за исключением эфиров (IX) (α-форма, $R=CH_3$) и (X), обладающих анестезирующей активностью, приблизительно равной новокаину, но раздражающих слизистые оболочки. Соединения (XII) ($R = C_2H_5$ и C_6H_5) не подвергались испытанию вследствие нерастворимости их хлоргидратов в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) в присутствии Pt-катализатора

Раствор 39 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 116—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5521) в 80 мл абсолютного спирта гидрировался в присутствии Pt-катализатора, приготовленного по Адамсу. В течение 26 час. поглотилось 4050 мл водорода (20°; 746 мм) вместо 4817 мл, требуемых теоретически. Катализатор был отфильтрован, спирт отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 30,5 г смеси стереоизомерных 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидолов (II) с т. кип. 115—120° при 0,5 мм в виде бесцветной, вязкой жидкости, которая при непродолжительном стоянии затвердела (т. пл. 50—54°). Продукт хорошо растворим в спирте, бензоле, бензине, ацетоне, хлороформе, метаноле, но не растворим в воде. При растворении в петролейном эфире (т. кип. 40—60°) и последующем охлаждении до —25° продукт выпадает в виде желатинообразной массы, превращающейся при сушке в порошок с т. пл. 69—72°.

Найдено %: C 76,46; 76,59; H 9,53; 9,42
$C_{13}H_{19}ON$. Вычислено %: C 76,14; H 9,33

В эфирный раствор, содержащий 25 г смеси изомерных 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидолов (т. пл. 50—54°), пропускался сухой хлористый водород. Выделившийся кристаллический хлоргидрат (18,2 г) после двукратной перекристаллизации из 95%-ного спирта плавился при 266—267°.

Найдено %: N 5,86; 5,79
$C_{13}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 5,79

Хлоргидрат с т. пл. 266—267° (18 г) был растворен в воде и свободное основание, осажденное 25%-ным водным аммиаком, экстрагировалось эфиром. Эфирный экстракт сушился сульфатом натрия. При разгонке эфирного раствора получено 14,1 г низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 75—76° (из петролейного эфира).

Найдено %: N 6,99; 7,24
$C_{13}H_{19}ON$. Вычислено %: N 6,82

Пикрат низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола плавился при 177—178,5° (из спирта).

Найдено %: N 13,10; 12,90
$C_{19}H_{22}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,90

Гидрирование хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) в присутствии Pt-катализатора

4,35 г хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. пл. 157—158°) в растворе 50 мл спирта гидрировались в присутствии Pt-катализатора (по Адамсу). В течение 18 час. поглотилось 370 мл водорода (757 мм, 19°) против 390 мл, требуемых по расчету. Свернувшийся катализатор был отфильтрован. После отгонки растворителя выпали бесцветные кристаллы, которые были перекристаллизованы из спирта. Получено 3,8 г описанного выше хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) т. пл. 266—267°, не давшего депрессии с предыдущим образом.

Восстановление 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) натрием во влажном эфире

Смесь 58 г 1-фенил-2,5 диметил-4-пиперидона (т. кип. 117—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5522), 120 мл воды и 500 мл эфира помещалась в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором и холодильником. При непрерывном перемешивании в колбу было

внесено в виде мелких кусочков 67 г металлического натрия таким образом, чтобы поддержать равномерное кипение эфира. После полного растворения натрия к реакционной массе добавлено 100 мл воды при интенсивном перемешивании. Эфирный слой отделен и высушен сульфатом натрия. При разгонке эфирного раствора собрано 50,1 г смеси стереоизомеров 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. кип. 122—130° при 0,8 мм в виде очень вязкой, бесцветной жидкости, которая при непродолжительном стоянии закристаллизовалась. 50 г этой смеси стереоизомеров 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 50—75°) и 120 мл бензина (т. кип. 60—90°) нагревались до кипения. После охлаждения раствора выпали бесцветные кристаллы. Получено 24 г высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 81—82° (из бензина).

Найдено %: C 75,90; 76,14; H 9,58; 9,48
$C_{13}H_{19}ON$. Вычислено %: C 76,14; H 9,33

Проба смешения с низкоплавким изомером 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 75—76°) плавилась при 47—64°.

Хлоргидрат высокоплавкого 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола получен при пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор основания (т. пл. 81—82°). Выделившийся густой вязкий осадок при кипячении с сухим ацетоном постепенно превращался в белый порошок, т. пл. 170—171° (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 6,04; 6,17
$C_{13}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 5,79

Полученный высокоплавкий изомер 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола пикрата не дает.

Бензиновый маточник после выделения высокоплавкого изомера пиперидола (II) был разбавлен абсолютным эфиром и насыщен сухим хлористм водородом. Выделившийся хлоргидрат перекристаллизован из 95%-ного спирта. Получено 24,8 г хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 265—267°, который не давал депрессии с вышеописанным образцом.

Гидрирование хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) в присутствии Ni-Ренея

23 г хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. пл. 157—158°) в 100 мл спирта гидрировались во вращающемся автоклаве емкостью 156 мл в присутствии никеля Ренея, при начальном давлении водорода 80 атм. Гидрирование началось при 100—120° и закончилось через 3 час. 30 мин. Раствор был отфильтрован от катализатора, спирт отогнан, а остаток обработан 50%-ным раствором щелочи. Выделившееся свободное основание извлечено эфиром, высушено сульфатом натрия и перегнано в вакууме. Получено 16 г некристаллизующейся смеси стереоизомеров 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола в виде очень вязкой жидкости с т. кип. 105—110° при 0,2 мм.

Действием сухого хлористого водорода на эфирный раствор основания и перекристаллизацией полученной соли из спирта выделено 10 г хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 266—267°. Проба смешения с описанным выше препаратом депрессии температуры плавления не дала.

Восстановление 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона натрием в абсолютном спирте

К раствору 15 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 116—118° при 1 мм) в 300 мл абсолютного спирта прибавлено мелкими кусочками 24 г металлического натрия. После растворения натрия к алкоголяту добавлено 100 мл воды и при перемешивании постепенно внесено 145 мл концентрированной соляной кислоты до кислой реакции. Раствор солей после отгонки спирта упаривался в чашке на водяной бане и затем в горячем состоянии отфильтровывался от хлористого натрия. Фильтрат (~150 мл) насыщался щелочью и 3 раза экстрагировался эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом натрия, и остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 11 г смеси изомерных 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидолов с т. кип. 120—126° при 1 мм в виде очень вязкой жидкости, которая при продолжительном стоянии частично закристаллизовалась.

После кипячения полученной смеси изомеров с бензином из охлажденного раствора выделено 6,5 г высокоплавкого изомера (II) с т. пл. 81—82°, а затем насыщением маточника сухим хлористым водородом и кристаллизацией образовавшейся соли из спирта выделено 2,4 г хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II) с т. пл. 266—267°.

1-Фенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол (III

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой, трубкой для пропускания ацетилена и термометром, было помещено 18 г сухого порошкообразного едкого кали и 240 мл сухого эфира. Эфир, охлажденный смесью льда и соли (—12°), в течение часа насыщался ацетиленом, а затем при перемешивании и одновременном пропускании ацетилена было прибавлено в течение часа 32 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (т. кип. 116—118° при 1 мм; n_D^{20} 1,5520), растворенного в 50 мл эфира. После прибавления кетона перемешивание при охлаждении ледяной водой с одновременным пропусканием тока ацетилена продолжалось еще в течение 3 час. Затем пропускание ацетилена прекращалось и перемешивание реакционной массы продолжалось еще 1 час при комнатной температуре.

Продукт обрабатывался водой (80 мл), эфирный слой отделялся, водный слой насыщался твердым едким кали и тщательно экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки сушились сульфатом натрия и остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Собрано 25 г вещества с т. кип. 120—125° при 0,8 мм в виде очень вязкой жидкости, которая дробным осаждением была превращена в хлоргидрат. После перекристаллизации из абсолютного спирта получено 21 г хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-этинил-4 пиперидола с т. пл. 216,5—217,5°.

Найдено %: N 5,53; 5,27
$C_{15}H_{20}ONCl$. Вычислено %: N 5,26

Из чистого хлоргидрата (т. пл. 216,5—217,5°) действием водного раствора аммиака выделено свободное основание 1-фенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (III) с т. пл. 56—57° (из петролейного эфира).

Найдено %: N 6,17; 6,44
$C_{15}H_{19}ON$. Вычислено %: N 6,10

1-Фенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол давал характерный осадок с аммиачным раствором азотнокислого серебра.

1-Фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидол (IV)

а) 1 г 1-фенил-2,5-диметил-4-этинил-4 пиперидола (III) (т. пл. 56—57°) в растворе 10 мл абсолютного спирта исчерпывающе гидрировался в присутствии Pt-катализатора (по Адамсу). В течение часа поглотилось 215 мл водорода (747 мм; 22°) вместо 221 мл, требуемых теоретически.

Катализатор был отфильтрован. После отгонки спирта остаток при нагревании растворялся в бензине и выделившиеся при охлаждении раствора бесцветные кристаллы вновь перекристаллизовывались из бензина. Получено 0,8 г 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV) с т. пл. 60—61° в виде бесцветных кристаллов в форме длинных палочек.

Найдено %: N 6,15; 6,31
$C_{15}H_{23}ON$. Вычислено %: N 5,99

Хлоргидрат этого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола плавился при 205—206° (из спирта)

Найдено %: N 5,27; 5,22
$C_{15}H_{24}ONCl$. Вычислено %: N 5,19

б) К раствору магнийбромэтила, приготовленному из 1,2 г магниевых стружек, 6 г бромистого этила в 26 мл абсолютного эфира, при охлаждении льдом с солью по каплям прибавлено 10 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона в 15 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления пиперидона перемешивание продолжалось час при комнатной температуре и еще 2 часа при температуре кипения эфира. Реакционная масса обрабатывалась 18%-ной соляной кислотой (30 мл). Эфирный слой отделялся, водный слой насыщался твердым едким кали и экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка сушилась сульфатом магния и остаток, после отгонки эфира, перегонялся в вакууме. Собрано 8 г 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV) в виде очень вязкой бесцветной жидкости с т. кип. 110—112° при 0,3 мм. Эфирный раствор основания насыщался сухим хлористым водородом. Выделившаяся соль перекристаллизовывалась из смеси спирта и метилэтилкетона. Получено 6 г хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола с т. пл. 186—187° в виде мелких блестящих кристаллов, растворимых в воде.

Найдено %: N 5,27; 5,16
$C_{15}H_{24}ONCl$. Вычислено %: N 5,19

1-Фенил-2,5-диметил-4-бензил-4-пиперидол (VI)

К раствору магнийхлорбензила, приготовленному из 2,4 г магниевых стружек, 12,7 г хлористого бензила и 50 мл абсолютного эфира, при охлаждении ледяной водой прибавлен по каплям раствор 20 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) в 30 мл абсолютного эфира. После окончания прибавления пиперидона перемешивание продолжалось 40 мин. при комнатной температуре и 1 час при температуре кипения эфира. Продукт реакции разлагался 18%-ной соляной кислотой (60 мл). Выпавший маслянистый осадок отделен и обработан ацетоном. Выделившиеся кристаллы хлоргидрата были перекристаллизованы из спирта. Получено 24 г хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-бензил-4-пиперидола (VI) (бесцветные кристаллы, не растворимые в воде) с т. пл. 222—224°.

Найдено %: N 4,20; 4,45
$C_{20}H_{26}ONCl$. Вычислено %: N 4,22

1,4-Дифенил-2,5-диметил-4-пиперидол (V)

Весь опыт проводился в токе азота. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, термометром и трубкой для пропускания азота, помещалось 40 мл абсолютного эфира и 1,6 г мелких стружек металлического лития. К смеси прибавлено 1,5 г бромбензола и после начала реакции, постепенно, добавлено еще 16 г бромбензола, растворенного в 50 мл абсолютного эфира. Затем к смеси было прибавлено 150 мл абсолютного эфира и реакционная масса нагревалась в течение 2 час. при температуре кипения эфира.

По окончании реакции колба с приготовленным фениллитием охлаждалась до —12° и при перемешивании добавлялся по каплям раствор 15 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона в 20 мл эфира в течение 50 мин. Содержимое колбы перемешивалось при комнатной температуре 2 часа, а затем при температуре кипения эфира в течение еще 2 час. Продукт реакции подкислялся 15%-ной соляной кислотой при 0°. При этом на дне колбы оседал темный осадок, который после отделения эфирного и водного слоя был обработан ацетоном. Выделившиеся кристаллы хлоргидрата были перекристаллизованы из пропилового спирта. Получено 19,5 г хлоргидрата 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола (V) с т. пл. 237—238,5°.

Обработкой этого хлоргидрата (т. пл. 237—238,5°) 25%-ным водным аммиаком был выделен 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидол (V) с т. пл. 108—108,5° (из смеси бензина и метилэтилкетона).

Найдено %: H 8,43; 8,45; C 80,60; 80,40; N 5,32; 5,28
$C_{19}H_{23}ON$. Вычислено %: H 8,53; C 81,04; N 4,98

Бромгидрат, полученный при насыщении эфирного раствора основания сухим бромистым водородом, плавился при 238—240° (из спирта).

Найдено %: N 3,97; 3,79
$C_{19}H_{24}ONBr$. Вычислено %: N 3,86

Оксалат, полученный при смешении растворов основания и безводной щавелевой кислоты в абсолютном эфире, плавился при 218—220° (из 50% спирта).

Найдено %: N 4,11; 4,26
$(C_{19}H_{23}ON)_2 \cdot (COOH)_2$. Вычислено %: N 4,29

Хлоргидрат, бромгидрат и оксалат 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола не растворимы в воде.

1-(α-Пиридил)-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидол (VIII)

Фениллитий был получен так же, как указано в предыдущем опыте, из 0,9 г литиевых стружек, 11,5 г бромбензола и 100 мл абсолютного эфира. Реакция проводилась в токе сухого азота. Колба с приготовленным фениллитием охлаждалась до —10° и в нее прибавлялся по каплям раствор 10 г 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидона (VII) (т. пл. 71°) в 25 мл абсолютного эфира. На следующий день темная реакционная масса нагревалась в течение 2 час. при температуре кипения эфира, а затем подкислялась 10%-ной соляной кислотой при 0°. Выпавший маслянистый осадок отделялся и растворялся в теплой концентрированной соляной кислоте. Нейтральные вещества были удалены экстрагированием эфиром. Действием 50%-ного раствора едкого кали было выделено свободное основание, которое извлекалось эфиром. В сухой эфирный раствор основания был пропущен ток сухого хлористого водорода до насыщения.

Выпавший хлоргидрат промывался ацетоном и перекристаллизовывался из абсолютного спирта. Получено 9,5 г монохлоргидрата 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидола с т. пл. 226,5—227,5° в виде блестящих кристаллов, не растворимых в воде, но растворяющихся в теплой концентрированной соляной кислоте.

Найдено %: N 8,97; 9,17; Cl 11,48
$C_{18}H_{23}ON_2Cl$. Вычислено %: N 8,78; Cl 11,13

Действием раствора едкого кали на хлоргидрат (т. пл. 226,5—227,5°) было выделено свободное основание 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-фенил-4-пиперидола (VIII) с т. пл. 112,5—114° (из смеси бензина и ацетона).

Найдено %: N 10,17; 9,96
$C_{18}H_{22}ON_2$. Вычислено %: N 9,92

Бензоат низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); α-форма; R = C_6H_5]

К 3,2 г хлоргидрата низкоплавкого 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 266—267°) [(II); α-форма)] прибавлено 15 мл хлористого бензоила. Смесь нагревалась при 130—145° в течение 4 час. После отгонки избытка хлористого бензоила в вакууме остаток перекристаллизовывался из 50%-ного спирта. Получено 3 г не растворимого в воде хлоргидрата бензоата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола; т. пл. 217—218°.

Найдено %: N 4,34; 4,53
$C_{20}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,05

Свободное основание бензоата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-иперидола [(IX); R = C_6H_5] было выделено при встряхивании хлоргидрата (т. пл. 17—218°) с водным амиаком; получены крупные призмы с т. пл. 68—70° (из бензина)

Найдено %: N 4,83; 5,08
$C_{20}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 4,53

Ацетат низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); α-форма; R = CH_3]

а) Смесь 5 г хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 266—267°) и 50 мл уксусного ангидрида насыщалась сухим хлористым водородом и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 час. После удаления избытка уксусного ангидрида в вакууме остаток был перекристаллизован из воды. Получено 4 г хлоргидрата ацетата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 254—255°.

Найдено %: N 5,10; 4,93
$C_{15}H_{22}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,93

Свободное основание ацетата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); R = CH_3] было выделено обычным путем из хлоргидрата (т. пл. 254—255°) в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 84—85° (из бензина).

Найдено %: N 5,77; 5,93
$C_{15}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 5,67

б) Смесь 2,5 г хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 266—267°) и 25 мл хлористого ацетила кипятилась на водяной бане в течение 4 час. Избыток хлористого ацетила был удален, а остаток перекристаллизован из воды. Получено 1,8 г описанного выше хлоргидрата ацетата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 254—255°.

Пропионат низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); α-форма; R = C_2H_5]

К кипящей смеси 6,5 г хлоргидрата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 266—267°) и 35 мл хлористого пропионила прибавлено 10 мл пропионового ангидрида до полного растворения осадка. Однородная реакционная

масса кипятилась в течение 3 час. После отгонки в вакууме избытка хлористого пропионила и ангидрида остаток перекристаллизован из метилэтилкетона. Получено 6,1 г хлоргидрата пропионата низкоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); R = C_2H_5] с т. пл. 193—194°.

Найдено %: N 4,92; 4,77
$C_{16}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,70

Бензоат высокоплавного изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); β-форма; R = C_6H_5)]

Этерификация была проведена по методу Спасова [2]. Раствор 7 г высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 81—82°) в 30 мл сухого бензола был добавлен к смеси 14 мл хлористого бензоила и 1,3 г магниевых стружек. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 час., а затем избыток хлористого бензоила был отогнан в вакууме. Остаток разбавлялся водой, нейтрализовался содой и экстрагировался эфиром. После отгонки эфира продукт был перегнан в вакууме. При этом получено 6 г бензоата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (высокоплавкой формы) [(IX); R = C_6H_5] с т. кип. 160—165° при 1 мм, быстро закристаллизовавшегося в бесцветные кристаллы с т. пл. 62,5—63,5° (из бензина).

Найдено %: N 4,59; 4,79
$C_{20}H_{23}O_2N$. Вычислено %: N 4,53

Хлоргидрат бензоата высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола был получен действием сухого хлористого водорода на эфирный раствор основания, т. пл. 149—151° (из смеси метилэтилкетона и абсолютного спирта).

Найдено %: N 4,05; 4,26
$C_{10}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,05

Хлоргидрат при растворении в воде гидролизуется, выделяя свободное основание бензоата (т. пл. 62,5—63,5°).

Ацетат высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); β-форма; R = CH_3)

Этерификация проводилась по методу Спасова [2]. Раствор 4,1 г высокоплавкой формы 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 81—82°) в 18 мл сухого бензола добавлен к смеси 3,6 г хлористого ацетила и 0,6 г магниевых стружек. Реакция сопровождалась саморазогреванием, причем реакционная смесь быстро застывала в кристаллическую массу. Продукт был разбавлен 20 мл воды, нейтрализован содой и экстрагирован эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом натрия и остаток, после отгонки эфира, перегнан в вакууме. Собрано 4,2 г вещества с т. кип. 135—138° при 1 мм, которое превращалось в хлоргидрат насыщением его эфирного раствора сухим хлористым водородом. Получено 4,1 г хлоргидрата ацетата высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); R = CH_3], т. пл. 180—181,5° (из смеси спирта и эфира).

Найдено %: N 4,97; 5,26
$C_{15}H_{22}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,93

p-Нитробензоат высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4- пиперидола [(IX); β-форма; R = $C_6H_4NO_2$-*p*]

Раствор 14 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 81—82°) в 30 мл сухого бензола добавлен к смеси 25 г *p*-нитробензоилхлорида, растворенного в 25 мл бензола, и 1,8 г магниевых стружек. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 час. На следующий день продукт реакции был обработан 18%-ной соляной кислотой. Выделившийся кристаллический осадок был отфильтрован и промыт концентрированной соляной кислотой. Сырой хлоргидрат дважды перекристаллизован из смеси метилэтилкетона и абсолютного спирта. Получено 19,5 г хлоргидрата *p*-нитробензоата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (высокоплавкой формы) в виде бесцветных мелких кристаллов с т. пл. 195—196°.

Найдено %: N 7,07; 7,35
$C_{20}H_{23}O_4N_2Cl$. Вычислено %: N 7,21

Хлоргидрат легко гидролизуется в воде, выделяя свободное основание *p*-нитробензоата высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); R = $= C_6H_4NO_2$-*p*] в виде желтого порошка с т. пл. 130—131° (из бензина).

Найдено %: N 8,16; 7,91
$C_{20}H_{22}O_4N_2$. Вычислено %: N 7,90

p-Аминобензоат высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); β-форма; R = $C_6H_4NH_2$-*p*]

11 г хлоргидрата *p*-нитробензоата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (т. пл. 195—196°), растворенного в 130 мл 90%-ного теплого спирта, гидрировались в присутствии Pt-катализатора (по Адамсу). При встряхивании часть нитробензоата закристаллизовалась в утке, но по мере гидрирования весь осадок переходил в раствор. После поглощения 2120 мл водорода (747 мм; 22°) катализатор был отфильтрован, спирт удален в вакууме и остаток растворен в воде. Из водного раствора свободное основание было осаждено прибавлением 25%-ного водного аммиака. После перекристаллизации из смеси бензина и метилэтилкетона получено 7 г *p*-аминобензоата высокоплавкого изомера 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(IX); R = $C_6H_4NH_2$-*p*] с т. пл. 157—158°.

Найдено %: N 8,63; 8,53
$C_{20}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: N 8,63

Ацетат 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (X)

К 2,7 г хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (т. пл. 186—187°) прибавлено 10 мл хлористого ацетила. К кипящей реакционной смеси добавлено 3 мл уксусного ангидрида для полного растворения хлоргидрата. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 час. После отгонки избытка хлористого ацетила остаток был перекристаллизован из метилэтилкетона. Получено 2,5 г хлоргидрата ацетата 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола [жидкого стереоизомера (IV)] в виде длинных кристаллов (25—30 мм) с т. пл. 182—183°.

Найдено %: N 4,77; 4,56
$C_{17}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: N 4,49

Проба смешения с исходным хлоргидратом пиперидола плавилась при 153—158°.

Бензоат 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(XII); R=C_6H_5]

К раствору фениллития, приготовленному из 2 г литиевых стружек, 20 мл бромбензола и 150 мл абсолютного эфира, при —10° в течение часа по каплям прибавлялось 20 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона, растворенного в 30 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа, затем при температуре кипения эфира в течение 1,5 час. После охлаждения ледяной водой к полученному литиевому алкоголяту по каплям, в течение часа, прибавлялся раствор 20 г свежеперегнанного хлористого бензоила в 30 мл абсолютного эфира. На следующий день смесь нагревалась в течение 4 час. до кипения. Продукт реакции, после охлаждения, подкислялся 10%-ной соляной кислотой. Выделившийся осадок был промыт горячим 50%-ным спиртом.

Получено 25 г хлоргидрата бензоата 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола (бесцветные кристаллы, не растворимые в воде); т. пл. 187—188° (из смеси спирта и бензола).

Найдено %: N 3,12; 3,30
$C_{26}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,32

Встряхиванием хлоргидрата (т. пл. 187—188°) с 25%-ным водным раствором аммиака было выделено свободное основание бензоата 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(XII); R = C_6H_5] в виде блестящих пластинок с т. пл. 178—179° (из петролейного эфира).

Найдено %: N 3,89; 4,02
$C_{26}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 3,64

Пропионат 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(XII); R=C_2H_5]

К раствору литиевого алкоголята 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола, приготовленному, как описано в предыдущем опыте, из 2 г стружек лития, 20 мл бромбензола, 18,5 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона и 210 мл абсолютного эфира, было прибавлено

по каплям, при перемешивании и охлаждении ледяной водой, 20 г пропионового ангидрида в 30 мл абсолютного эфира. Реакционная масса пожелтела и загустела. На следующий день смесь кипятилась 4 часа и продукт реакции был гидролизован разбавленной соляной кислотой (1 : 3). Выпавший сырой хлоргидрат был перекристаллизован из смеси спирта и ацетона. Получено 18 г хлоргидрата пропионата 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 167—168°, который плохо растворим в воде.

Найдено %: N 3,71; 3,80

$C_{22}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,75

Действием водного раствора аммиака на хлоргидрат (т. пл. 167—168°) было выделено свободное основание пропионата 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(XII), $R = C_2H_5$] в виде крупных пластинок (8—12 мм) с т. пл. 88—90° (из бензина).

Найдено %: N 4,39; 4,49

$C_{22}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 4,15

Ацетат 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола [(XII); $R=CH_3$]

К раствору литиевого алкоголята 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола, приготовленному из 2 г литиевых стружек, 20 мл бромбензола, 18 г 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона и 200 мл абсолютного эфира, был прибавлен по каплям, при перемешивании и при охлаждении ледяной водой, раствор 20 мл уксусного ангидрида в 30 мл абсолютного эфира. Дальнейшая реакция проводилась, как описано выше. Получено 16 г хлоргидрата ацетата 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола с т. пл. 176—177,5° (из 60%-ного спирта) в виде блестящих игл, плохо растворимых в воде.

Найдено %: N 3,76; 3,91

$C_{21}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,89

ВЫВОДЫ

1. При восстановлении 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона (I) натрием во влажном эфире, натрием в спирте или при гидрировании в присутствии платинового и никелевого катализаторов получены два стереоизомерных 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола (II).

2. Гидрирование хлоргидрата 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона в присутствии Pt-катализатора приводит к одной стереоизомерной форме, отвечающей низкоплавкому основанию (II) (α-форме).

3. При действии на 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидон (I) и 1-(α-пиридил)-2,5-диметил-4-пиперидон (VII) магнийгалоидалкилов или фениллития получен ряд третичных 4-пиперидолов. Установлено, что во всех случаях образуется лишь одна стереоизомерная форма третичных 4-пиперидолов.

4. При конденсации 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидона с ацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали был получен с выходом 50% 1-фенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол (III), который исчерпывающим гидрированием превращался во второй стереоизомер 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV).

5. Осуществлен синтез сложных эфиров обеих изомерных форм 1-фенил-2,5-диметил-4-пиперидола и уксусной, пропионовой, бензойной, *p*-нитробензойной и *p*-аминобензойной кислот.

6. Различными методами этерификации получены сложные эфиры 1-фенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола и 1,4-дифенил-2,5-диметил-4-пиперидола с уксусной, пропионовой и бензойной кислотами.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1057 (1952).
2. A. Spassow, Ber. 75, 779 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и С. А. ВАРТАНЯН

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 149. СИНТЕЗ β-АМИНОКЕТОНОВ ДЕЙСТВИЕМ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ НА β-МЕТОКСИКЕТОНЫ И α, β-НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ

В последнее время β-аминокетоны получили широкое применение для синтеза разнообразных физиологически активных веществ [1, 2], и поэтому разработка простых методов их получения может иметь важное значение для дальнейшего развития работ в области изыскания новых химико-фармацевтических препаратов и лекарственных веществ.

Как мы показали в предыдущей работе [3], β-метоксикетоны легко реагируют со вторичными аминами, образуя с высоким выходом соответствующие β-аминокетоны, которые получаются также и путем прямого присоединения аминов к α, β-непредельным кетонам. В нашей лаборатории было найдено, что под влиянием окисной сернокислой ртути в растворе метанола винилэтинилкарбинолы легко изомеризуются в дивинилкетоны, которые в условиях опыта присоединяют одну или две молекулы метанола и превращаются в соответствующие β-метоксикетоны [4]:

$$>C(OH)C\equiv CCH=CH_2 \xrightarrow[HgSO_4]{CH_3OH} >C=CHCOCH=CH_2 \rightarrow \begin{cases} >C=CHCOCH_2CH_2OCH_3 \\ >C(OCH_3)CH_2COCH_2CH_2OCH_3 \end{cases}$$

Продолжая свои исследования, мы показали, что 2-метил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ол (I) под влиянием сернокислой окисной ртути в растворе метанола также изомеризуется в диенон (II), который в условиях реакции присоединяет одну молекулу метанола по незамещенной винильной группе и образует непредельный метоксикетон (III). Свободный дивинилкетон (II) получается при перегонке в вакууме непредельного метоксикетона (III) в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [5]. При гидрировании с Pt-катализатором метоксикетон (III) поглощает одну молекулу водорода и превращается в предельный метоксикетон (IV). Строение метоксикетона (III) было окончательно доказано при помощи окисления перманганатом калия, и при этом получены β-метоксипропионовая кислота и α-метилтетрагидро-γ-пирон:

$$\text{(I): 4-HO-4-}(C\equiv C-CH=CH_2)\text{-2-}CH_3\text{-тетрагидропиран} \xrightarrow[HgSO_4]{CH_3OH} O\langle\rangle=CH-CO-CH=CH_2\ (II)\ [\text{2-}CH_3]$$

$$(II) \underset{CH_3OH\ \downarrow}{\overset{C_7H_7SO_3H\ \uparrow}{\rightleftarrows}} (III)$$

$$O\langle\rangle-CH_2COCH_2CH_2OCH_3\ (IV) \xleftarrow{H_2,Pt} O\langle\rangle=CHCOCH_2CH_2OCH_3\ (III)\quad [\text{2-}CH_3]$$

Действием водных растворов диметиламина и пиперидина на метоксикетон (III) получаются соответствующие β-аминокетоны (V) и (VI):

(III) $O\langle C_6H_9(CH_3)\rangle{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2OCH_3$ →[$(CH_3)_2NH$] (V) $O\langle C_6H_9(CH_3)\rangle{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2N(CH_3)_2$

(III) →[$C_5H_{11}N$] (VI) $O\langle C_6H_9(CH_3)\rangle{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2N\langle C_5H_{10}\rangle$

Оказалось, что подобный синтез аминокетонов с диэтил- и дибутиламинами идет менее гладко и его лучше осуществлять путем прямого присоединения указанных аминов к α, β-непредельным кетонам, которые легко получаются при перегонке соответствующих β-метоксикетонов в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [5].

При действии водного раствора диэтиламина на метоксикетон (VIII) [6] с малым выходом получается аминокетон (IX), который получается также с хорошим выходом при прямом присоединении диэтиламина к аллилизопропенилкетону (VII). Аналогичным образом получается аминокетон (X) при действии дибутиламина на метоксикетон (VIII) или при прямом присоединении дибутиламина к диенону (VII):

(VII) $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

(VIII) $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3)OCH_3$

→[$(C_2H_5)_2NH$] (IX) $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}N(C_2H_5)_2$

→[$(C_4H_9)_2NH$] (X) $CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}N(C_4H_9)_2$

Действием водного раствора диэтиламина на смесь метоксикетонов (XI), (XII) [7] с малым выходом получается 1,5-бис(диэтиламино)-гексан-3-он (XIV). Этот же диаминокетон получается с высоким выходом при непосредственном присоединении диэтиламина к винилаллилкетону (XIII). Описанная реакция идет аналогично в случае дибутиламина и при этом образуется 1,5-бис(дибутиламино)-гексан-3-он (XV):

(XIII) $CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

(XI) $CH_3OCH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

(XII) $CH_3OCH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3)OCH_3$

→[$(C_2H_5)_2NH$] (XIV) $(C_2H_5)_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$

→[$(C_4H_9)_2NH$] (XV) $(C_4H_9)_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH(CH_3)N(C_4H_9)_2$

При действии водного раствора дибутиламина на β, β-диметилдивинилкетон (XVI) [5], а также на 2-метил-6-метокси-2-гексен-4-он (XVII) [4] получается один и тот же аминокетон, 2-метил-6-дибутиламино-2-гексен-

4-он (XVIII), при гидрировании которого в спиртовом растворе в присутствии Pt-катализатора поглощается одна молекула водорода и образуется 2-метил-6-дибутиламиногексан-4-он (XIX). Этот аминокетон получается также при действии дибутиламина на 2-метил-6-метоксигексан-4-он (XX) [8]:

$$(CH_3)_2C=CH\,CO\,CH=CH_2 \ (XVI) \xrightarrow{(C_4H_9)_2NH} (CH_3)_2C=CH\,CO\,CH_2\,CH_2\,N(C_4H_9)_2 \ (XVIII)$$

$$(CH_3)_2C=CH\,CO\,CH_2\,CH_2\,OCH_3 \ (XVII) \xrightarrow{(C_4H_9)_2NH} (XVIII)$$

$$(XVII) \xrightarrow{H_2, Ni} (XX); \quad (XVIII) \xrightarrow{H_2, P} (XIX)$$

$$(CH_3)_2CH\,CH_2\,CO\,CH_2\,CH_2\,OCH_3 \ (XX) \xrightarrow{(C_4H_9)_2NH} (CH_3)_2CH\,CH_2\,CO\,CH_2\,CH_2\,N(C_4H_9)_2 \ (XIX)$$

Надо указать, что при действии вторичных аминов на β-метоксикетоны во всех случаях получались также легкокипящие продукты, не подвергавшиеся исследованию. Все описанные в данной статье аминокетоны кристаллических пикратов не дают. При действии пикриновой кислоты выпадает густая масса, которая не кристаллизуется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Метил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ол (I) был получен действием магнийбромвинилацетилена на 2-метилтетрагидро-4-пирон, как описано ранее [9]. Перегонка пиранола (I) проводилась в присутствии пирогаллола (т. кип. 100—102° при 4 мм; n_D^{20} 1,5048).

Изомеризация 2-метил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ола

Смесь из 150 г пиранола (I), 370 г перегнанного метанола и 3 г мелко растертой сернокислой ртути перемешивалась в течение 8,5 час. при 35—40°. В течение этого времени было прибавлено еще 10 г окисной сернокислой ртути (всего 13 г $HgSO_4$). Продукт реакции слит с катализатора, нейтрализован раствором соды, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом натрия. Путем многократной разгонки в вакууме получено 80 г метоксикетона (III) в виде подвижной жидкости со своеобразным запахом; т. кип. 109—111° при 1 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0340; найдено *MR* 54,38; вычислено *MR* 53,64.

Найдено %: C 66,19; 66,39; H 9,51; 9,77
$C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 66,66; H 9,20

Гидрирование метоксикетона (III)

3 г свежеперегнанного метоксикетона (III) (т. кип. 109—111° при 1 мм; n_D^{20} 1,4800) гидрировались в растворе 10 мл этанола в присутствии Pt-катализатора. Поглотилось 350 мл водорода вместо 363 мл, следуемых по теории. Получено 2,3 г предельного метоксикетона (IV) в виде бесцветной жидкости без запаха с т. кип. 90—92° при 2 мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9987; найдено *MR* 54,33; вычислено *MR* 54,09.

Найдено %: C 66,30; H 10,11
$C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: C 66,00; H 10,00

Окисление метоксикетона (III)

17 г метоксикетона (III) смешаны с 200 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 6 час. небольшими порциями прибавлено 31 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная масса оставлена на ночь, а на следующий день перемешивание продолжалось еще 7 час. Перекись марганца была отфильтрована, промыта горячей водой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом натрия и перегнаны в вакууме. Получено 4,2 г 2-метилтетрагидро-4-пирона (т. кип. 51—52° при 12 мм; n_D^{20} 1,4440). Семикарбазон его плавится при 169—170° и не дает депрессии с заведомым образцом [7]. Раствор солей упаривался досуха, разлагался концентрированной соляной кислотой (20 мл) и тщательно экстрагировался эфиром. После сушки экстракта и отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,5 г β-метоксипропионовой кислоты с т. кип. 100—103° при 12 мм; n_D^{20} 1,4200.

Получение диенона (II)

10 г метоксикетона (III) и 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты помещены в колбу с елочным дефлегматором и нагревались при 100—110° в вакууме 12 мм в течение 30 мин. При этом происходило отщепление метанола и медленно перегонялся дивинилкетон. При последующей разгонке получено 5 г диенона (II) в виде желтой жидкости с острым запахом; т. кип. 101—104° при 4 мм; n_D^{20}1,4919; d_4^{20} 1,0050; найдено *MR* 47,98; вычислено *MR* 46,90.

Найдено %: C 72,06; 72,01; H 8,79; 8,45
$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 72,29; H 8,43

Получение аминокетона (V)

15 г метоксикетона (III) (т. кип. 109—111° при 1 мм; n_D^{20} 1,4800) и 50 г 20%-ного водного раствора диметиламина нагревались в автоклаве при температуре 80° в течение 5 час. Избыток диметиламина удален в вакууме на водяной бане при 45°. Раствор нейтрализован соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом натрия и перегнаны в вакууме. Получено обратно непрореагировавшего метоксикетона 8,1 г (т. кип. 109—112° при 1 мм; n_D^{20} 1,4810).

Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом натрия и перегонялись в вакууме. Получено 6,3 г аминокетона (V) в виде густой желтеющей при стоянии жидкости с характерным аминным запахом; т. кип. 128—130° при 4 мм; n_D^{20} 1,5040; d_4^{20} 1,0370; найдено *MR* 60,30; вычислено *MR* 59,85.

Найдено %: N 6,83; 6,64
$C_{12}H_{21}O_2N$. Вычислено %: N 6,63

Получение аминокетона (VI)

К 12 г метоксикетона (III) прибавлено 10 г пиперидина и 3 г воды. После прибавления воды наблюдалось разогревание до 45°. Смесь нагревалась при 80° в течение 3 час., а затем была обработана, как в предыдущем опыте. Получено 3 г аминокетона (VI) с т. кип. 138—140° при 4 мм; n^{20} 1,5150; d_4^{20} 1,0440; найдено *MR* 72,68; вычислено *MR* 72,20.

Найдено %: N 5,20; 5,19
$C_{15}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 5,57

Получение аминокетона (IX)

а) К 15 г аллилизопропенилкетона (VII) (т. кип. 80—83° при 80 мм; n_D^{20} 1,4713) [6] прибавлено по каплям 10 г диэтиламина; при этом наблюдалось разогревание и температура смеси поднялась до 65°. Затем смесь нагревалась в стеклянной ампуле при 80° в течение 3 час и обработана, как в предыдущих опытах. Эфирный раствор органического основания высушен сульфатом магния, и продукт был перегнан в вакууме. Получено 10,2 г 2-метил-5-диэтиламино-1-гексен-3-она (IX) в виде прозрачной, желтеющей при стоянии, жидкости с характерным запахом; т. кип. 94—95° при 7 мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,8821; найдено *MR* 56,62; вычислено *MR* 56,40

Найдено %: N 8,07
$C_{11}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,65

б) 15 г 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-она (VIII) (т. кип. 56—59° при 6 мм; n_D^{20} 1,4400 [6], 15 г диэтиламина и 5 г воды нагревались в стеклянной ампуле при температуре 60° в течение 2 час. и обработаны обычным образом. Эфирный раствор органического основания высушен сульфатом магния и продукт был перегнан в вакууме. Получено 2,1 г описанного выше 2-метил-5-диэтиламино-1-гексен-3-она (IX) с т. кип. 109—112° при 10 мм; n_D^{20} 1,4580.

Получение аминокетона (X)

а) К 15 г аллилизопропенилкетона (VII) (т. кип. 80—83° при 80 мм; n_D^{20} 1,4710) по каплям прибавлено 11 г дибутиламина; при этом замечалось разогревание до 45°. Смесь нагревалась при 80° в течение 6 час., а затем была обработана обычным образом. Получено 10,8 г 2-метил-5-дибутиламино-1-гексен-3-она (X); т. кип. 110—112° при 3 мм; n_4^{20} 1,4620; d_D^{20} 0,8740; найдено *MR* 75,46; вычислено *MR* 74,95.

Найдено %: N 6,27; 5,93

$C_{15}H_{29}ON$. Вычислено %: N 5,84

б) Смесь 10 г 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-она (VIII) (т. кип. 56—59° при 6 мм; n_D^{20} 1,4400), 10 г дибутиламина и 2 г воды нагревалась в стеклянной ампуле в течение 3 час. при 60°. После обычной обработки получено 1,3 г аминокетона (X), т. кип. 111—113° при 2 мм; n_D^{20} 1,4620.

Получение диаминокетона (XIV)

а) К 10 г винилаллилкетона (XIII) (т. кип. 40—42° при 12 мм; n_D^{20} 1,4729) [7] по каплям прибавлено 16 г диэтиламина. Температура реакционной смеси поднялась до 65°. После прибавления диэтиламина смесь нагревалась в стеклянной ампуле в течение, 3 час. при 70°, затем была разогнана в вакууме. Получено 18,5 г 1,5 бис-диэтиламиногексан-3-она (XIV) в виде прозрачной желтеющей при стоянии жидкости с т. кип. 94—95° при 5 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,8924; найдено *MR* 74,68; вычислено *MR* 74,77.

Найдено %: N 11,46

$C_{14}H_{30}ON_2$. Вычислено %: N 11,57

б) 10 г смеси метоксикетонов (XI, XII) (т. кип. 85—89° при 9 мм; n_D^{20} 1.4330) [7] 10 г диэтиламина и 2 г воды нагревались при 60° в течении 4 час. Затем избыток диэтиламина отогнан в вакууме на водяной бане при 45°. Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом натрия и были перегнаны в вакууме. Получено 1,7 г описанного выше 1,5-бис-диэтиламиногексан-3-она (XIV) с т. кип. 96—98° при 8 мм; n_D^{20} 1,4628.

Получение диаминокетона (XV)

а) К 10 г винилаллилкетона (XIII) (т. кип. 40—42° при 12 мм; n_D^{20} 1,4730) прибавлено 18 г дибутиламина, температура реакционной массы поднялась до 67°. После прибавления дибутиламина смесь нагревалась в стеклянной ампуле в течение часа при 70°, затем была разогнана в вакууме. Получено 17,3 г 1,5 бис-дибутиламиногексан-3-она (XV) в виде прозрачной жидкости с т. кип. 110—111° при 1 мм; n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,8680; найдено *MR*, 112,10, вычислено *MR* 111,73.

Найдено %: N 8,21; 8,04

$C_{22}H_{46}ON_2$. Вычислено %: N 7,91

б) Смесь 20 г метоксикетонов (XI) (XII) (т. кип. 85—89° при 9 мм; n_D^{20} 1,4330), 20 г дибутиламина и 4 г воды нагревалась в стеклянной ампуле 6 час. при 65°. Затем избыток дибутиламина отогнан в вакууме на водяной бане при 50°. Раствор нейтрализован соляной кислотой до слабокислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом натрия и перегнаны в вакууме. Получено 11 г непрореагировавших метоксикетонов с т. кип. 84—88° при 9 мм; n_D^{20} 1,4300. Органические основания высаливались поташом, были экстрагированы эфиром, высушены сульфатом натрия и разогнаны в вакууме. Получено 2,5 г описанного выше аминокетона (XV) с т. кип. 107—109° при 7 мм; n_D^{20} 1,4620.

Получение аминокетона (XVIII)

а) К 10 г β, β-диметилдивинилкетона (XVI) (т. кип. 70—73° при 70 мм; n_D^{20} 1,4740) [5] прибавлено 13 г дибутиламина (замечается разогревание, температура смеси поднялась до 70°). Затем смесь нагревалась в стеклянной ампуле при 80° в течение 30 мин. Избыток дибутиламина отогнан в вакууме на водяной бане при 50°. Реакционная масса подкислена соляной кислотой и экстрагирована эфиром для удаления нейтральных продуктов, но последних почти не оказалось (1 г). Органическое основание высолено поташом, экстрагировано эфиром, высушено сульфатом натрия и перегнано в вакууме. Получено 12,5 г 2-метил-6-дибутиламино-2-гексен-4-она (XVIII) с т. кип. 123—125° при 4 мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,8730; найдено *MR* 75,00; вычислено *MR* 74,95.

Найдено %: N 6,01
$C_{15}H_{29}ON$. Вычислено %: N 5,84

б) 15 г 2-метил-6-метоксигексен-4-она (XVII) (т. кип. 80—82° при 10 мм; n_D^{20} 1,4570) [4], 11 г дибутиламина и 3 г воды нагревались в стеклянной ампуле в течение 4 час. при 80° и реакционная масса обработана, как в предыдущем опыте. Получено 2,1 г аминокетона (XVIII) с т. кип. 127—129° при 5 мм; n_D^{20} 1,4602.

Получение аминокетона (XIX)

а) 4 г свежеперегнанного непредельного аминокетона (XVIII) в растворе 15 мл спирта гидрировались в присутствии Pt-катализатора в течение 8 час. Водорода поглотилось 430 мл вместо 400 мл, вычисленных по теории. Катализатор отфильтрован, спирт отогнан и при разгонке в вакууме получено 1,9 г 2-метил-6-дибутиламиногексан-4-она (XIX) с т. кип. 102—103° при 2 мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0,8553; найдено *MR* 75,65; вычислено *MR* 75,42.

Найдено %: N 5,32; 6,01
$C_{15}H_{31}ON$. Вычислено %: N 5,80

б) К 8 г 2-метил-6-метоксигексан-4-она (XX) (т. кип. 64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4190) [8] прибавлено 7 г дибутиламина, 3 г воды и смесь нагревалась в стеклянной ампуле при 80° в течение 2,5 час. Избыток дибутиламина удален в вакууме на водяной бане при 50°. Раствор нейтрализован соляной кислотой до слабокислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высаливались поташом и экстрагированы эфиром, высушены сульфатом натрия и перегнаны в вакууме. Получено 3,7 г вышеописанного аминокетона (XIX); т. кип. 101—103° при 2 мм; n_D^{20} 1,4500.

ВЫВОДЫ

1. Под влиянием окисной сернокислой ртути в растворе метанола 2-метил-4-винилэтинилтетрагидропиран-4-ол (I) изомеризуется в дивинилкетон (II). Последний в условиях реакции присоединяет метанол и дает метоксикетон (III), при гидрировании которого поглощается одна молекула водорода и образуется предельный метоксикетон (IV).
2. При отщеплении метанола от непредельного метоксикетона (III) получается с хорошим выходом дивинилкетон (II).
3. При действии водных растворов диметиламина и пиперидина на метоксикетон (III) получаются аминокетоны (V) и (VI).
4. При действии диэтиламина и дибутиламина на кетоны (VII и VIII) образуются аминокетоны (IX) и (X).
5. Действием диэтиламина и дибутиламина на кетоны (XI, XII, XIII) получены диаминокетоны (XIV и XV).
6. При действии дибутиламина на кетоны (XVI, XVII) получается аминокетон (XVIII), при гидрировании которого поглощается одна молекула водорода и образуется предельный аминокетон (XIX), который получен также действием дибутиламина на предельный метоксикетон (XX).

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Поступило
15. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Adamson, J. Chem. Soc., доп. выпуск S.144 (1949); 1039 (1950).
2. Denton и др. J. Am. Chem. Soc. **71**, 2048, 2050, 2053, 2054 (1949); **72**, 3279, 3795; (1950); Cromwell и др., J. Am. Chem. Soc. **64**, 2432 (1942); **66**, 870, 872 (1944); **72**, 4108, 4110 (1950).
3. И. Н. Назаров и С. А. Вартанян, ЖОХ, **22**, 1794 (1952).
4. И. Н. Назаров и В. И. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 453 (1940).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 545 (1940).
6. И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 211 (1941).
7. И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 200 (1942).
8. И. Н. Назаров и С. А. Вартанян, ЖОХ **20**, 1582 (1950).
9. И. Н. Назаров и С. А. Вартанян, ЖОХ **21**, 374 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. В. КОРШАК

О СИСТЕМАТИКЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ)*

Химия высокомолекулярных соединений лишь в последние два десятилетия обособилась и оформилась подобно многим другим отделам органической химии. Как самостоятельная отрасль науки она характеризуется гораздо более широким, чем все другие отделы органической химии, использованием методов физики, а также физической и коллоидной химии, представляя в сущности синтез этих наук, в котором ведущая роль принадлежит органической химии.

Однако ввиду того, что сам предмет и область химии высокомолекулярных соединений оформились совсем недавно, ряд фундаментальных вопросов, определяющих успех ее дальнейшего развития, еще не решен. Из таких чисто химических вопросов в первую очередь встает проблема систематики высокомолекулярных соединений. Первостепенная важность разработки вопросов систематики определяется тем, что в настоящее время работу по синтезу новых соединений уже нельзя базировать на тех эмпирических принципах, какие господствовали до сих пор. Для дальнейшего успеха в этой области необходимо привести в порядок и разобраться в том обильном материале, который накоплен химиками к сегодняшнему дню. Лишь на этой основе возможны дальнейшие планомерные успехи синтетической химии высокополимеров. В связи с этим встает вопрос о необходимости разработки таких предварительных проблем систематики, как номенклатура и классификация высокомолекулярных соединений.

Номенклатура высокомолекулярных соединений

Названия высокомолекулярных соединений до сих пор образовывались бессистемно. Обычно природные соединения имеют собственные имена, совершенно не отражающие строения вещества. Примерами такого рода являются целлюлоза, крахмал, белок, инулин, лигнин и др.

Синтетические соединения называют обычно по тем исходным продуктам, из которых они получаются. Так, все полимеры называют по имени исходного вещества, добавляя лишь приставку «поли», как, например, полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид и т. п. В случае продуктов поликонденсации к названию исходных продуктов добавляется слово смола, как, например, фенолформальдегидная смола, мочевиноформаль-

* Печатается по постановлению 7-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, состоявшейся в Москве 12 июня 1952 г. Основные положения предложенной систематики были доложены на 6-й Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, состоявшейся 21—25 июня 1949 г. в Ленинграде и были опубликованы в ряде монографий [1, 2, 3] и статей [4, 5].

7-я Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям в основном одобрила публикуемую здесь номенклатуру и классификацию высокомолекулярных соединений и постановила опубликовать ее для обсуждения в печати и уточнения основных положений.

дегидная смола, меламиноформальдегидная смола и т. п. Как видим, эти названия в большинстве случаев совершенно не отражают химического строения самого высокомолекулярного соединения и поэтому не дают возможности получать представление о возможных химических превращениях и, следовательно, о свойствах данного вещества.

Вместе с тем, одно и то же соединение может иметь несколько названий, в соответствии с теми различными исходными веществами, из которых оно может быть получено. Так, например, полиэтиленоксид (полимер окиси этилена), если он получается из гликоля, носит название полиэтиленгликоля. Поликапролактам, получаемый полимеризацией капролактама, может быть получен также поликонденсацией аминокапроновой кислоты и в этом случае должен быть назван поликапроамидом. Число примеров такого рода, очевидно, со временем будет все более и более увеличиваться. Это являтся лишним показателем необходимости в такой номенклатуре, которая будет учитывать в первую очередь строение самого высокомолекулярного соединения, а не тех или иных способов его получения, число которых может быть достаточно большим.

Большая потребность в номенклатуре, базирующейся на химических основах, является общепризнанной, доказательством чему может служить появление в 1952 г. публикации о новой номенклатуре, составленной группой зарубежных химиков [6]. Не касаясь их предложений, относящихся к терминам, характеризующим вязкость растворов и физические свойства полимеров, следует отметить, что многие из предложенных ими терминов нельзя признать удачными, и это особенно относится к номенклатуре химических терминов и названий высокополимеров. Поэтому появление этой номенклатуры не заставляет нас отказаться от гораздо ранее (1949 г.) предложенной нами номенклатуры названий высокомолекулярных соединений, изложенной ниже.

В основу предлагаемой нами рациональной номенклатуры кладется строение основной цепи макромолекулы. Приставка «поли» будет указывать на то, что это — высокомолекулярное соединение. Вслед за ней будет идти квадратная скобка, в которой будет указано число и расположение заместителей; за каждым из них будет указано процентное содержание каждого из них, что важно для сополимеров. В круглых скобках будет указано название основного, повторяющегося звена, образующего цепь макромолекулы *.

Примеры названий ряда полимеров приведены ниже в табл. 1.

Мы ограничимся этими примерами, достаточно ясно иллюстрирующими принципы излагаемой номенклатуры. Названия большого числа полимеров будут приведены далее в табл. 2—6 при описании классификации высокомолекулярных соединений.

Следует оговориться, что применение рациональных названий вовсе не исключает обычных, уже бытующих в химическом языке, наименований полимеров. Тривиальные названия часто имеют преимущество большей краткости, особенно в ряду природных соединений для обозначения таких веществ, как, например, целлюлоза, белок, лигнин, инулин и т. п., и одно это оправдывает их дальнейшее применение. Однако есть в употреблении такие названия, которые противоречат всем принципам химической номенклатуры и безусловно должны быть исключены из употребления, как совершенно неправильные. Примерами такого рода являются такие названия, как «полихлорвинил», «полихлорвинилиден», «перхлорвинил» и т. п. Эти названия должны быть заменены соответственно на поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, хлорированный поливинилхлорид и т. д. или же на соответствующие рациональные названия как то: поли[хлор (этилен)], поли[1,1-дихлор(этилен)] и т. д.

---

* До сих пор нет единой номенклатуры для обозначения двухвалентных радикалов. По аналогии с этиленом их названия мы образуем добавлением окончания «илен».

Таблица 1

Примеры рационального названия полимеров

Формула	Название полимеров	
	обычное	рациональное
$\ldots-CH_2-\ldots$	Полиэтилен	Поли(метилен)
$\ldots-CH-CH_2-\ldots$ $\vert$ C_6H_5	Полистирол	Поли[фенил(этилен)]
$\ldots-CH-CH_2-\ldots$ $\vert$ Cl	Поливинилхлорид	Поли[хлор(этилен)]
$\ldots-C-CH_2-\ldots$ $/\ \backslash$ $Cl\ \ Cl$	Поливинилиденхлорид	Поли[1,1-дихлор(этилен)]
$\ldots-CH_2-C{=}CH-CH_2-\ldots$ $\vert$ CH_3	Каучук	Поли[2-метил(бутен-2-илен-1,4)]
$\ldots-NH(CH_2)_5CO-\ldots$	Поликапролактам	Поли[имино-1-капроилен-1,7]
$\ldots-O(CH_2)_2-\ldots$	Полиэтиленоксид	Поли (оксиэтилен)

В дальнейшем изложении при рассмотрении классификации, наряду с общепринятыми названиями, мы будем приводить эти «рациональные» названия.

Классификация высокомолекулярных соединений

Вопросами классификации высокомолекулярных соединений занимались многие ученые.

Так, Карозерс [7] разделил их на два класса:

1. Полимеры аддитивного типа, или А-полимеры. В этот класс входят вещества, у которых формула мономера тождественна с формулой структурной единицы полимера. Сюда он относил: полиолефины, полиоксиметилены, полистиролы, каучук и т. п.

2. Полимеры конденсационного типа, или С-полимеры. В этом классе состав мономера и структурной единицы полимера не одинаков. Сюда относятся: сложные эфиры многоатомных спиртов и многоосновных кислот, фенол-альдегидные смолы, мочевино-альдегидные смолы и т. п.

Кипли [8] принял за основу своей классификации поведение синтетических смол при нагревании или под действием реагентов; он отличает следующие три группы:

1. Термореактивные смолы. Это смолы, которые при нагревании переходят в неплавкое состояние; к ним принадлежат: смолы на основе глицерина и многоосновных кислот, производные ацетилена, полиолефиновые смолы, фенол-альдегидные, мочевино-альдегидные и т. п.

2. Термопластичные смолы. Это смолы, которые не изменяются при нагревании и не теряют своих пластических свойств. Сюда относятся: полистирол, поливинилацетат, полиэтилен, продукты конденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами и т. п.

3. Элементореактивные смолы. Это смолы, которые переходят в неплавкое состояние под действием таких элементов, как кислород или сера. Эта группа включает в себя смолы, получаемые из глицерина и многоосновных кислот с высыхающими маслами, серноолефиновые смолы и др.

Морган, Мегсон и Хольмес [9] разбивают все соединения на две группы:

1. Конденсационные смолы, которые твердеют, превращаясь в неплавкие и нерастворимые продукты.

2. Полимеризационные смолы, представляющие продукты полимеризации непредельных соединений, не способные переходить в неплавкое состояние.

Петров, Рутовский и Лосев [10] исходят из химических реакций, применяемых для получения искусственных смол, и делят их на следующие группы:

1. Пластмассы на основе продуктов конденсации (фенол-альдегидные, мочевино-альдегидные и полиамидные смолы).

2. Пластмассы на основе продуктов полимеризации (полистирол, полиакрилаты, полиэтилен и т. п.).

3. Пластмассы на основе сложных и простых эфиров целлюлозы.

4. Пластмассы на основе белковых веществ.
5. Пластмассы на основе естественных и искусственных битумов.
6. Пластмассы на основе продуктов окисления глицеридов ненасыщенных жирных кислот.

Фишер [11] делит все синтетические полимеры на две группы: эластомеры и пластомеры. Эластомеры распадаются на:
1. Эластопрены (полибутадиен, полиизопрен и т. д.).
2. Эластолены (полиизобутилен).
3. Эластотиомеры (тиоколы).
4. Эластопластики (полиакрилаты, поливинилацетат и т. п.). Пластомеры делятся на:
1. Истинные термопластики (шеллак, полистирол, целлулоид и т. п.).
2. Пластики, твердеющие при нагревании (фенол-формальдегидные смолы, глифтали и т. п.).

Мейер [12] делит все высокомолекулярные соединения на следующие 7 групп:
1. Неорганические высокополимеры (сера, селен, графит, алмаз, кремний, бор, кремнезем, полифосфонитрилхлорид, стекло и т. п.).
2. Высокомолекулярные углеводороды (поливиниловые эфиры, спирты, кислоты, полистирол, каучук, хлоропрен и т. п.).
3. Полимерные эфиры, сульфиды и т. п. (полиоксиметилены, полиэтиленоксид, глифтали, полисульфиды, полиамиды, фенол-формальдегидные, мочевино-формальдегидные, альдегидные смолы и т. п.).
4. Целлюлоза и ее производные.
5. Вещества, близкие к целлюлозе (лигнин, камеди и т. п.).
6. Крахмал.
7. Белки.

Штаудингер [13] распределял органические соединения в зависимости от молекулярного веса и числа атомов углерода в молекуле на ряд групп, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Классификация органических соединений по Штаудингеру

Вещества	Молекулярный вес	Число атомов углерода в молекуле
A. Низкомолекулярные органические соединения, вполне однородные вещества	16—5000	1—500
B. «Мир обойденных молекул», полимерно- или конституционно-гомологические вещества:		
1. Полуколлоиды	1000—10000	100—1000
2. Эуколлоиды	10^4—10^6	10^3—10^5
3. Высокомолекулярные нерастворимые вещества	10^4—10^x	10^3—10^{x-1}
4. Алмаз, 1 г	$6{,}06\times10^{23}$	$5\cdot10^{22}$

Таким образом, все органические соединения он разбивал на две группы (низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества). К первым относятся те, которые можно получить в чистом и однородном виде; к высокомолекулярным относятся те, которые построены из макромолекул и могут быть получены только в полимерно-однородном виде, т. е. как смесь полимергомологов. Высокомолекулярные вещества разделяются в свою очередь на четыре группы: полуколлоиды, эуколлоиды, нерастворимые и трехмерные вещества. В основу этого деления кладется растворимость вещества и свойства раствора. Полуколлоиды — это порошкообразные продукты, которые растворяются не набухая; их разбавленные растворы имеют незначительную вязкость и подчиняются закону Гаген — Пуазейля.

Эуколлоиды — это твердые, вязкие вещества, набухающие при растворении; их растворы весьма вязки и обнаруживают ненормальные явления при истечении. Молекулы эуколлоидов имеют длину цепи больше 3000 Å. Нерастворимые высокомолекулярные вещества имеют более длинные цепи (1 000 000 Å и более) и вследствие этого не обладают способностью переходить в раствор. Трехмерные высокомолекулярные вещества, наиболее типичным представителем которых является алмаз, также нерастворимы, но уже по иной причине; их кристаллическая решетка является

пространственной вследствие того, что отдельные цепи связаны очень прочно друг с другом большим числом поперечных связей и не могут быть отделены друг от друга без разрыва последних (связей).

Группу растворимых высокомолекулярных веществ Штаудингер подразделял также на три группы: гомеополярные, гетерополярные и координационные соединения. К первым относятся каучук, полистирол, ацетилцеллюлоза и т. п. нейтральные вещества. Ко второй группе принадлежат фосфониевые соли каучука, содержащие высокомолекулярный катион, а также полиакриловокислый натрий и комплексное соединение целлюлозы с медноаммиачной солью в растворе Швейцера, содержащее высокомолекулярный анион. К этой же группе принадлежат белки, являющиеся амфотерными высокомолекулярными соединениями. К координационным он относит поливиниловый спирт, полиакриловую кислоту, целлюлозу, крахмал, лихенин и другие, подобные упомянутым вещества. Кроме того, было предложено еще большее число классификаций, базирующихся на самых разнообразных признаках [14].

Этот краткий обзор показывает, что обилие предлагаемых вариантов, несомненно, является выражением большой потребности в правильной классификации и вместе с тем свидетельствует о недостаточной удовлетворительности предлагаемых вариантов.

И действительно, большое количество исследований, проводящихся в настоящее время по изысканию новых высокомолекулярных веществ, по выяснению их строения и изучению их свойств, поставляет огромный материал, который еще не систематизируется в определенном плане. Литература по высокомолекулярным соединениям рассматривает и классифицирует эти вещества, как мы видели, по случайным, большею частью произвольным признакам, как то: по их происхождению, по исходным веществам, по физическим свойствам и т. п.

Попытки обобщения, которые имели место до сих пор, охватывали обычно отдельные узкие разделы, как, например, винильные соединения, целлюлозу, каучук и т. п., и, таким образом, не вносили порядка во всю огромную область высокомолекулярных соединений, представляющую нагромождение огромного экспериментального материала, объединенного лишь случайными связями.

Совершенно ясно, что плодотворна и полезна будет лишь такая классификация высокомолекулярных соединений, в основе которой будет положен такой неизменный признак, как структура самого высокомолекулярного соединения. Только в этом случае может быть создана система, которая правильно осветит взаимоотношения уже известных высокомолекулярных веществ, даст возможность предсказать новые, еще не полученные соединения, и таким образом явится путеводной нитью в научных исследованиях. Все другие способы объединения высокомолекулярных веществ, основанные на расположении веществ по признаку исходных соединений, по способам получения этих продуктов и т. п., могут иметь лишь вспомогательное значение. Исходя из этого, была сделана попытка составить такую систему классификации высокомолекулярных соединений, в которой основным моментом является структура самой цепи, что в случае высокополимеров может быть эквивалентно понятию структуры основного повторяющегося звена, из которого составляется вся цепь макромолекулы.

Принцип построения химической классификации высокомолекулярных соединений

В основу классификации высокомолекулярных соединений мы кладем структуру основной цепи, а также наличие заместителей, их количество, природу и расположение. Тогда вся область высокомолекулярных веществ разбивается на два больших класса:

1. Вещества, цепь которых построена из атомов только одного какого-либо элемента (гомоцепные соединения). В случае углерода это будут карбоцепные соединения; в случае серы —сульфидоцепные соединения; в случае мышьяка — арсеноцепные соединения и т. д. Примером карбоцепных соединений являются такие продукты полимеризации непредельных соединений, как каучук, поливинилхлорид, полиэтилен и т. п.

2. Вещества, цепь которых включает атомы углерода, кислорода, азота, серы, кремния и других элементов. Этот класс мы назовем гетероцепными соединениями. Примером соединений этой группы являются тиокол, целлюлоза, белок, кремнийорганические полимеры и т. п.

Различие между этими классами резче всего проявляется в их химических свойствах, и прежде всего в стойкости веществ первого класса к гидролизу и способности веществ второго класса разрушаться под влиянием гидролизующих агентов. В каждом из этих основных классов устанавливается подразделение на отдельные группы в зависимости от строения цепи, наличия в ней двойных связей, а во втором классе— от наличия количества и природы гетероатомов. Например в первом классе карбоцепных соединений будут следующие группы:

1. Группа полиметилена

$$\cdots - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \cdots$$

2. Группа ненасыщенных цепей

$$\cdots - CH_2 - CH_2 = CH - CH_2 - \cdots$$

3. Группа циклоцепей

$$\cdots -\langle\ \ \rangle- (CH_2)_n -\langle\ \ \rangle- \cdots$$

Во втором классе мы будем иметь группы:

I. Группа кислородсодержащих цепей (полиэфиры)

$$\cdots - CH_2 - O - CH_2 - O - CH_2 - O - \cdots \text{ и т. п.}$$
$$\cdots - (CH_2)_n - CO - O\,(CH_2)_m - CO - O - \cdots \text{ и т. п.}$$

2. Группа азотсодержащих цепей (построены аналогично предыдущим).

3. Группа серусодержащих цепей (построены аналогично первой).

4. Группа циклосодержащих кислородных цепей (целлюлоза, крахмал и т. п.)

$$\begin{array}{c} \qquad CH(OH) - CH(OH) \\ \cdots - O - CH \qquad\qquad\qquad CH - O - \cdots \\ \qquad CH - O \\ \qquad | \\ \qquad CH_2OH \end{array}$$

Каждая из вышеуказанных групп в свою очередь делится на подгруппы в зависимости от наличия тех или иных боковых групп в заместителе, их природы, количества, расположения и т. п.; так, например, первая группа класса карбоцепных соединений будет включать следующие подгруппы:

а) галоидные соединения

$$\cdots - CH_2 - CHCl - CH_2 - CHCl - \cdots$$

б) гидроксилированные соединения

$$\cdots - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - CH(OH) - \cdots$$

в) соединения с боковыми цепями различного строения

$$\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

$$\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

$$\ldots - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - \ldots$$

Приведенные примеры достаточно отчетливо иллюстрируют основные элементы предлагаемой системы классификации высокомолекулярных соединений.

Необходимым элементом в этой системе должна являться количественная характеристика — «степень замещенности», которая указывает количество заместителей в цепи, приходящееся на определенное число атомов углерода (например на 100), которую мы будем обозначать индексом «$с_з$». Этот индекс может изменяться в очень широких пределах, от 0 — в случае полиэтилена, до 100 — в случае политетрафторэтилена. Этот индекс будет полезен в применении также и в случае сополимеров. Для гетероцепных соединений, наряду с этим, целесообразно ввести понятие «гетероцепная характеристика», обозначаемое индексом «$г_х$» и показывающее число гетероатомов, приходящееся на каждые 100 атомов, входящих в цепь. Этот индекс будет равен 100 в случае тиокола, 50 в случае полимеров формальдегида, 33 в случае полимера окиси этилена и т. п.

Ниже мы даем принципиальную схему химической классификации высокомолекулярных соединений.

А. Карбоцепные соединения

Карбоцепными соединениями мы будем называть все те высокомолекулярные соединения, которые имеют цепь макромолекулы, состоящую лишь из одних атомов углерода, в отличие от гетероцепных соединений, содержащих в цепи также гетероатомы (кислород, азот, сера и др.). Карбоцепные соединения представляют большой класс высокомолекулярных соединений, включающий многочисленных представителей, содержащих разнообразные заместители. К этому классу относятся такие соединения, как природный каучук и различные виды синтетического каучука, полистирол, поливинилхлорид и многие другие, имеющие большое применение в различных отраслях промышленности.

Основным способом получения карбоцепных соединений является полимеризация непредельных углеводородов или их производных за счет размыкания их двойной связи и превращения в прямую цепь макромолекулы:

$$xCH_2 = CHX \rightarrow (-CH_2 - CHX-)_x.$$

Некоторые карбоцепные соединения могут быть получены также посредством реакции поликонденсации из дигалоидозамещенных при действии щелочных металлов:

$$xBrRBr + 2xNa \rightarrow 2xNaBr + (R)_x.$$

Третьим способом получения карбоцепных соединений является полимеризация двухвалентных свободных радикалов. Этот способ еще совершенно новый и разработан лишь применительно к случаю

Таблица 3

Насыщенные карбоцепные высокомолекулярные соединения

Группа	Подгруппа	Представители		
		название		формула
		рациональное	обычное	
1	2	3	4	5
Углеводороды	Без заместителя	Поли(метилен)	Полиэтилен	$\ldots—CH_2—CH_2—\ldots$
»	Моноалкилзамещенные	Поли[1-метил (этилен)]	Полипропилен	$\ldots CH—CH_2—\ldots$ | CH_3
»	Моноарилзамещенные	Поли[1-фенил (этилен)]	Полистирол	$\ldots—CH—CH_2—\ldots$ | C_6H_5
»	»	Поли[нафтилен(этилен)]	Полиаценафтилен	$\ldots—CH—CH—\ldots$
»	»	Поли[фениленокси(этилен)]	Поликумарон	$\ldots—CH—CH—\ldots$ $>O$
»	»	Поли[бензилен (этилен)]	Полииндени	$\ldots—CH—CH—\ldots$ $>CH_2$
»	Диалкилзамещенные	Поли[1,1диметил(этилен)]	Полиизобутилен	CH_3 | $\ldots—C—CH_2—\ldots$ | CH_3
Галоидозамещенные	Моногалоидозамещенные	Поли[хлор (этилен)]	Поливинилхлорид	$\ldots—CH—CH_2—\ldots$ | Cl
»	»	Поли[бром (этилен)]	Поливинилбромид	$\ldots—CH—CH_2—\ldots$ | Br
»	»	Поли[иод (этилен)]	Поливинилиодид	$\ldots—CH—CH_2—\ldots$ | J
»	»	Поли[фтор (этилен)]	Поливинилфторид	$\ldots—CH—CH_2—\ldots$ | F
»	Дигалоидозамещенные	Поли [1,1-дихлор(этилен)]	Поливинилиденхлорид	Cl | $\ldots—C—CH_2—\ldots$ | Cl
»	»	Поли[1,1-дибром(этилен)]	Поливинилиденбромид	Br | $\ldots—C—CH_2—\ldots$ | Br

Таблица 3 (продолжение)

Группа	Подгруппа	Представители: название: рациональное	Представители: название: обычное	Представители: формула
1	2	3	4	5
Галоидозамещенные	Тетрагалоидозамещенные	Поли[тетрафтор (этилен)]	Тефлон	$\ldots-CF_2-CF_2-\ldots$
»	»	Поли[трифторхлор (этилен)]	Политрифторхлорэтилен	$\ldots-CFCl-CF_2-\ldots$
Спирты	Одноатомные спирты	Поли[окси (этилен)]	Поливиниловый спирт	$\ldots-CH(OH)-CH_2-\ldots$
Простые эфиры	Моноалкиловые эфиры	Поли[алкокси (этилен)]	Поливинилалкиловые эфиры	$\ldots-CH(OR)-CH_2-\ldots$
Сложные эфиры	Монокарбоновые эфиры	Поли[ацетокси (этилен)]	Поливинилацетат	$\ldots-CH(OCOCH_3)-CH_2-\ldots$
Амины	Моноамины	Поли[амино (этилен)]	Поливиниламин	$\ldots-CH(NH_2)-CH_2-\ldots$
»	»	Поли[карбазоил (этилен)]	Поливинилкарбазол	$\ldots-CH(N)-CH_2-\ldots$ (N — карбазол)
Нитросоединения	Мононитросоединения	Поли[нитро (этилен)]	Полинитроэтилен	$\ldots-CH(NO_2)-CH_2-\ldots$
Карбоновые кислоты	Монокарбоновые кислоты	Поли[карбокси (этилен)]	Полиакриловая кислота	$\ldots-CH(COOH)-CH_2-\ldots$
Карбоновые кислоты	Монокарбоновые кислоты	Поли[1-метил-1-карбокси (этилен)]	Полиметакриловая кислота	$\ldots-C(CH_3)(COOH)-CH_2-\ldots$
Эфиры карбоновых кислот	Эфиры монокарбоновых кислот	Поли[карбоксиметил (этилен)]	Полиметилакрилат	$\ldots-CH(COOCH_3)-CH_2-\ldots$
»	»	Поли[1-метил-1-карбоксиметил (этилен)]	Полиметилметакрилат	$\ldots-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-\ldots$
»	»	Поли[циан (этилен)]	Полиакрилонитрил	$\ldots-CH(CN)-CH_2-\ldots$

получения полиметилена посредством полимеризации метиленовых радикалов:

$$xCH_2 \rightarrow (-CH_2-)_x.$$

Метиленовые радикалы в этом случае получают разложением диазометана или восстановлением окиси углерода.

Несомненно, что в будущем, когда методы получения необходимых для этого свободных радикалов достигнут большего совершенства, этот путь получит большое развитие.

В зависимости от строения углеродной цепи карбоцепные соединения можно разбить на следующие три группы:

А. Соединения с насыщенной цепью.

Б. Соединения с ненасыщенной цепью.

В. Соединения с ядрами в цепи.

Дальнейшее подразделение происходит в зависимости от числа и природы заместителей, содержащихся в макромолекуле. Это будут углеводороды, содержащие алкильные или арильные группы, галоидопроизводные, спирты, амины, кислоты и т. п.

Следует отметить, что число возможных соединений этих типов значительно превосходит число известных уже веществ. Это объясняется, с одной стороны, тем, что этот класс веществ еще сравнительно недавно стал объектом систематического изучения; с другой стороны, известные в настоящее время способы получения карбоцепных соединений непригодны для синтеза ряда группировок. Так, путем полимеризации более или менее легко могут быть получены многие соединения с одним и иногда двумя заместителями типов:

$$\ldots-CH_2-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-\ldots \quad \text{и} \quad \ldots-CH_2-\overset{\substack{X\\|}}{\underset{\substack{|\\X}}{C}}-\ldots$$

(I) (II)

И в то же время этот способ вследствие пространственных препятствий в большинстве случаев совершенно непригоден для получения соединений, содержащих 3 или 4 заместителя в звене [15], т. е. типов:

$$\ldots-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-\overset{\substack{X\\|}}{\underset{\substack{|\\X}}{C}}-\ldots \quad \text{или} \quad \ldots-\overset{\substack{X\\|}}{\underset{\substack{|\\X}}{C}}-\overset{\substack{X\\|}}{\underset{\substack{|\\X}}{C}}-\ldots$$

(III) (IV)

По этой причине в настоящее время известны главным образом соединения типа (I), в меньшем числе типа (II) и очень немного соединений типа (III) и (IV).

Для иллюстрации в табл. 3 приведены известные в настоящее время представители насыщенных карбоцепных соединений.

Вторая группа карбоцепных соединений — это ненасыщенные соединения. Они получаются обычно полимеризацией диолефинов с сопряженными двойными связями. В табл. 4 приведены главнейшие представители непредельных карбоцепных соединений.

Третья группа карбоцепных соединений — это соединения, имеющие в составе своей цепи циклические остатки, т. е. фенильные или циклогексильные группы с теми или иными заместителями. Эти соединения получаются при помощи поликонденсации дигалоидозамещенных углеводородов или альдегидов с бензолом, его гомологами и производными. В табл. 5 приведены главнейшие представители соединений этого типа.

Таблица 4

Ненасыщенные карбоцепные высокомолекулярные соединения

Группа	Подгруппа	Представители: название рациональное	Представители: название обычное	Представители: формула
Ненасыщенные карбоцепные углеводороды	Без заместителя	Поли[бутени-2-илен-1,4]	Полибутадиен	$\ldots-CH_2-CH=CH-CH_2-\ldots$
»	Моноалкилзамещенные	Поли [2-метил (бутен-2-илен-1,4)]	Каучук	$\ldots-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-\ldots$
»	Диалкилзамещенные	Поли [2,3-диметил(бутен-2-илен-1,4)]	Полидиметилбутадиен	$\ldots-CH_2-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}=\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CH_2-\ldots$
Галоидозамещенные	Моногалоидозамещенные	Поли [2-хлор (бутен-2-илен 1,4)]	Полихлоропрен	$\ldots-CH_2-\underset{Cl}{\underset{\vert}{C}}=CH-CH_2-\ldots$

Таблица 5

Карбоцепные высокомолекулярные соединения, содержащие в цепи ароматические и гидроароматические ядра

Группа	Подгруппа	Представители: название рациональное	Представители: название обычное	Представители: формула
Углеводороды с гидроароматическими ядрами	Без метиленовых групп	Поли (циклогексаметилен)	—	$-CH\begin{matrix}/CH_2-CH_2\backslash\\ \backslash CH_2-CH_2/\end{matrix}CH\;-CH\begin{matrix}/CH_2-CH_2\backslash\\ \backslash CH_2-CH_2/\end{matrix}CH-$
»	С одной метиленовой группой	Поли (циклогексаметиленметил)	—	$\ldots-CH\begin{matrix}/CH_2-CH_2\backslash\\ \backslash CH_2-CH_2/\end{matrix}CH-CH_2-\ldots$
»	С двумя метиленовыми группами	Поли (циклогексаметиленэтил)	—	$\ldots-CH\begin{matrix}/CH_2-CH_2\backslash\\ \backslash CH_2-CH_2/\end{matrix}CH-CH_2-CH_2-\ldots$

Б. Гетероцепные соединения

Гетероцепными соединениями мы будем называть все те высокомолекулярные соединения, которые имеют цепь макромолекулы, состоящую не только из одних атомов углерода, или какого-либо другого элемента, но содержащую также атомы различных других элементов (кислорода, азота, серы, кремния и др.).

Таблица 5 (продолжение)

Группа	Подгруппа	Представители		
		название		формула
		рациональное	обычное	
Углеводороды с ароматическими ядрами	Без метиленовых групп	Поли [фенилен-1,4]	—	$\ldots—C_6H_4—C_6H_4—\ldots$
»	С одной метиленовой группой	Поли [фенилен-1,4-метил]	—	$\ldots—C_6H_4—CH_2—\ldots$
»	С двумя метиленовыми группами	Поли [фенилен-1,4-этил]	—	$\ldots—C_6H_4—CH_2—CH_2—\ldots$
»	С тремя метиленовыми группами	Поли [фенилен-1,4-пропил]	—	$\ldots—C_6H_4—CH_2—CH_2—CH_2—\ldots$
Фенолы	С одной метиленовой группой	Поли [2-окси (фенилен-1,3-метил)]	Фенолформальдегидная смола	$\ldots—C_6H_3(OH)—CH_2—\ldots$
»	С одной метиленовой группой моноалкилзамещенной	Поли [2-окси-1′-метил (фенилен-1,3-метил)]	Фенолацетальдегидная смола	$\ldots—C_6H_3(OH)—CH(CH_3)—\ldots$

Гетероцепные соединения представляют большой класс высокомолекулярных соединений, включающий многочисленных представителей, содержащих как различные атомы других элементов (гетероатомы) в различных сочетаниях с переменным числом углеродных атомов, так и имеющих разнообразные заместители.

К этому классу относятся такие природные соединения, как целлюлоза, белки, инулин, а также различные синтетические продукты, как полиэфиры, полиамиды, полиангидриды и многие другие, играющие большую роль в жизни животных и растений и имеющие огромное применение в различных отраслях промышленности. Основным способом получения гетероцепных соединений является реакция поликонденсации различных бифункциональных соединений, содержащих в своей молекуле две различные группы, как, например, оксикислот, аминокислот и т. п.

$$x\text{HORCOOH} \rightarrow (—\text{ORCO}—)_x + x\text{H}_2\text{O},$$

$$x\text{H}_2\text{NRCOOH} \rightarrow (—\text{HNRCO}—)_x + x\text{H}_2\text{O}$$

или поликонденсация различных бифункциональных соединений с другими бифункциональными веществами, как то: дикарбоновых кислот с гликолями, диаминами и т. п.

$$x\text{HOROH} + x\text{HOOCR'COOR} \rightarrow (—\text{OROOCR'CO}—)_x + 2x\text{H}_2\text{O};$$

$$x\text{H}_2\text{NRH}_2 + x\text{HOOCR'COOH} \rightarrow —(\text{HNRNHCOR'CO}—)_x + 2x\text{H}_2\text{O}.$$

Гетероцепные высокомолекулярные соединения могут быть получены также путем полимеризации таких гетероциклических соединений, как окись этилена, этиленимин, капролактам, капролактон и т. п.

$$x\underbrace{CH_2-CH_2}_{\diagdown O \diagup} \rightarrow (-CH_2-CH_2O-)_x$$

$$x\underline{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow [-NH(CH_2)_5CO-]_x.$$

Третьим способом получения является реакция совместной полимеризации таких соединений, как, например, двуокиси серы с олефинами, диизоцианатов с гликолями или диаминами и т. д.

$$xCH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}+xSO_2 \rightarrow (-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-SO_2-)_x;$$

$$xO=C=N-R-N=C=O+xHOR'OH \rightarrow (-CONHRNHCOOR'O-)_x.$$

В зависимости от строения углеродной цепи гетероцепные высокомолекулярные соединения можно разбить на следующие группы:

А. Соединения с насыщенной прямой цепью.

Б. Соединения с ненасыщенной прямой цепью.

В. Соединения с циклом в цепи.

Дальнейшее подразделение на подгруппы происходит в зависимости от числа и природы заместителей, входящих в состав цепи. Это будут соединения с атомами кислорода в цепи, с атомами азота, серы и т. п.

Гетероцепные соединения представляют класс веществ, весьма разнообразных по строению и многочисленных по числу представителей. Помимо большого числа природных соединений этого типа уже в настоящее время известно очень много гетероцепных синтетических соединений, отличающихся рядом интересных свойств и нашедших себе практическое применение. Хотя синтетические методы для получения веществ этого класса еще только начинают развиваться, но уже и сейчас можно предвидеть в недалеком будущем огромный прогресс в области синтеза различных форм гетероцепных соединений. Для полной характеристики значения гетероцепных соединений необходимо отметить ту исключительную роль, которую они играют в жизни живой клетки, являясь то скелетным материалом (целлюлоза), то запасом питательных веществ (крахмал, инулин), то составляя основу материального субстрата живой клетки (белок).

Отдельные группы гетероцепных линейных соединений приведены в табл. 6.

Поскольку мы изложили лишь принципы химической классификации, то здесь не нашли отражения такие вопросы, как двух- и трехмерные структуры различных типов, разветвленные цепи и т. п. Однако возможность их включения в эту систему не вызывает сомнений. Необходимо добавить, что поскольку все свойства высокомолекулярных соединений определяются строением основной цепи макромолекулы, то и весь комплекс физических и химических свойств, присущих данному соединению, может быть выражен, как функция строения. Действительно, химические свойства зависят от природы и количества заместителей (хлор, гидроксил, алкоксил, карбоксил, карбалкоксил, алкил, арил и т. п.) и от строения самой цепи макромолекулы (наличие в цепи атомов кислорода, серы, азота и др., а также различных группировок C=C, циклов и т. п.). Все эти атомы и группировки являются теми слабыми местами макромолекулы, которые в первую очередь склонны вступать в химические превращения, и именно они обуславливают те свойства вещества, которые являются функцией происхо-

Таблица 6

Гетероцепные высокомолекулярные соединения

Группа	Подгруппа	Представители: название рациональное	Представители: название обычное	Представители: формула
Кислородсодержащие соединения	Простые эфиры	Поли (оксиметилен)	Параформ	$\ldots-OCH_3-\ldots$
»	Сложные эфиры	Поли (оксиэтилен)	Полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль	$\ldots-OCH_2CH_2-\ldots$
»	»	Поли (оксикапроилен)	Поликапролактон	$\ldots-O(CH_2)_5CO-\ldots$
		Поли (этиленадипинат)	Полиэтиленадипинат	$\ldots-O(CH_2)_2OCO(CH_2)_4CC-\ldots$
Азотсодержащие соединения	Полиамины	Поли (аминоэтилен)	Полиэтиленимин	$\ldots-NHCH_2CH_3-\ldots$
»	»	Поли (аминокапроилен)	Поликапролактам	$\ldots-HN(CH_2)_5CO-\ldots$
»		Поли (гексаметиленадипамид)	Полигексаметиленадипамид	$\ldots-NH(CH)_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-\ldots$
»	Полигидразоны	Поли (дифенилендиацетилдигидразон)	Полигидразон	$\ldots=NNH-C_6H_4-C_6H_4-NHN=C(CH_3)-C(CH_3)=\ldots$
Серусодержащие соединения	Полисульфиды	Поли (тетратио-этилен)	Тиокол	$\ldots-S_4CH_2CH_2-\ldots$

дящих превращений (стойкость к кислотам, щелочам, окислителям, действию нагревания и т. п.).

Эти же атомы и группировки, наряду с общей длиной и структурой макромолекулы, определяют и весь тот комплекс свойств, которые называют обычно физическими (растворимость, морозостойкость, термостойкость, пластичность, эластичность, твердость и т. п.). От этого зависят силы взаимодействия между отдельными цепями, т. е. величина того эффекта, который называют попрежнему силами Ван-дер-Ваальса, но уже нередко связывают с особенностями строения и объясняют наличием тех или иных групп, приводящих к образованию той или иной специфической химической связи.

Несомненно, что дальнейшая более детальная разработка вопросов систематики является делом будущего. Однако уже сейчас следует отметить, что на основе предложенной систематики можно представить себе все необозримое многообразие высокомолекулярных соединений, возможность существования которых вытекает из структурного учения

Бутлерова, и сравнить с тем небольшим числом веществ, которые известны нам сейчас.

Совершенно ясно, что одной из причин этого является ограниченность тех путей, которые мы используем сейчас для получения высокомолекулярных соединений. Так, полимеризация дает нам возможность получать лишь полимеры с одним заместителем и лишь иногда с двумя заместителями в каждом остатке этилена [16] типа:

$$\ldots-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\ldots \quad и \quad \ldots-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}}}-\ldots$$

Очень редко этим путем удается получать полимеры с заместителем у каждого атома углерода типа:

$$\cdots-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

И почти невозможно получать этим путем полимеры с тремя или четырьмя заместителями в этиленовом остатке (известно лишь два таких случая — это полимеры трифторхлор- и тетрафторэтилена) вследствие наличия пространственных препятствий [16].

Поликонденсация является более универсальным путем, однако и здесь встречаются различные ограничения: так, в случае пяти- и шестичленных звеньев более охотно образуются циклические низкомолекулярные вещества, чем полимеры. Равновесный характер процесса, а также подобные превращения затрудняют получение продуктов с большим молекулярным весом.

Очевидно, все эти препятствия могут быть преодолены развитием способов полимеризации и поликонденсации, а также изысканием принципиально новых путей получения высокомолекулярных соединений, свободных от тех ограничений, какими страдают уже известные.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
20. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 90—101.
2. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 8—20.
3. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950; стр. 335—351; 428—430.
4. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина, Acta physicochim. 21, 723 (1946).
5. В. В. Коршак, Усп. хим., 21, 121 (1952).
6. J. Polymer Science 8, 257 (1952).
7. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. 51, 2548 (1929).
8. R. H. Kienle, Ind. Eng. Chem. 22, 590 (1930).
9. I. T. Morgan, N. L. Megson, E. L. Holmes, Chem. a. Ind. 55, 319 (1936).
10. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946, стр. 12.
11. H. Fischer, Ind. Eng. Chem. 31, 941 (1939).
12. R. H. Meyer, Natural and Synthetic High Polymers. N.-Y., 1942.
13. Г. Штаудингер, Органические высокомолекулярные соединения, ОНТИ, Л., 1936, стр. 17—18.
14. К. Эллис, Химия синтетических смол, ГОНТИ, М., 1938, т. 1. стр. 33; Jacobs, Le caoutchouc et la guttapercha, 36 (1938); Stöcklin, Ind. Rubber Ind. Trans. 15, 51 (1939); Schwarz, Kautschouk 19, 34 (1940); Trumbull, Ind. Rubber World, 104, 33 (1941); Cramer, Ind. Eng. Chem. 34, 24 (1942); H. Barron, Modern Synthetic Rubbers, London, 1943, стр. 207 — 208; Lepsius, Kunststoffe 34, 11 (1944).
15. В. В. Коршах, Изв. АН СССР, ОХН 269 (1952).
16. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, ДАН 85, 797 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ [1]

СООБЩЕНИЕ 53. О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1, 3-ХЛОРБРОМПРОПАНА С БЕНЗОЛОМ

Ранее [2] нами была изучена реакция поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом в присутствии хлористого алюминия и были установлены основные закономерности этой реакции. В то же время конденсация бензола с алифатическими галоидопроизводными, имеющими более двух метиленовых групп между атомами галоида, изучена очень мало. Так, конденсация 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии хлористого алюминия описана Цукерваником и Яцимирским [3], которые изучали влияние температуры на скорость образования 1,3-дифенилпропана и возможность получения галоидоалкилбензола. На основании полученных результатов они пришли к выводу, что реакция 1,3-хлорбромпропана с бензолом протекает в две стадии. Сначала образуется γ-бромпропилбензол, который реагирует со второй молекулой бензола, давая 1,3-дифенилпропан:

$$C_6H_6 + ClCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br + HCl;$$

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_5 + HBr.$$

Было установлено, что при 6—12° преобладает первая реакция и из продуктов реакции был выделен γ-бромпропилбензол. При повышенной температуре (80—85°) скорость второй реакции возрастает настолько, что γ-бромпропилбензола выделить не удается и основным продуктом реакции является 1,3-дифенилпропан. Авторы указывают на возможность образования гидриндена при взаимодействии 1,3-хлорбромпропана с бензолом по следующим схемам:

$$C_6H_6 + CH_2Cl{-}CH_2{-}CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4{<}(CH_2{-}CH_2{-}CH_2) + HCl + HBr$$

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4{<}(CH_2{-}CH_2{-}CH_2) + HBr.$$

Однако Цукерваником и Яцимирским гидринден не был выделен; было отмечено образование смолы, которая не исследовалась.

Конденсация 1,4-дихлорбутана с бензолом в присутствии хлористого алюминия приводит к образованию тетралина в качестве главного продукта реакции [4]:

$$C_6H_6 + ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4(CH_2)_4 + 2HCl$$

Нами было предприянто изучение поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии хлористого алюминия. Было проведено две серии опытов. В первой серии опытов, проведенной с целью выяснения оптимального количества катализатора, соотношение бензола и 1,3-хлорбромпропана оставалось постоянным, а количество хлористого алюминия изменялось. Время проведения опытов и температура во всех случаях были одинаковыми. Молекулярный вес высокомолекулярных продуктов реакции определялся вискозиметрически. Полученные результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации катализатора на выход и молекулярный вес продуктов поликонденсации

(бензол : 1,3-хлорбромпропан = 1,3)

Концентрация хлористого алюминия по отношению к бензолу в мол. %	Высокомолекулярный продукт поликонденсации	
	выход в % от теории по 1,3-хлорбромпропану	молекулярный вес
3	10,2	1980
12	18,5	3090
24	32,0	3070
30	50,5	3910
36	55,7	3810

Выход рассчитывался на 1,3-хлорбромпропан, причем принималось, что одна молекула 1,3-хлорбромпропана может дать один фениленпропильный остаток

$$-C_6H_4-CH_2CH_2CH_2-.$$

Из табл. 1 видно, что при 30—36 мол. % хлористого алюминия выход продуктов поликонденсации и их молекулярный вес становятся практически постоянными. Поэтому вторая серия опытов, проведенная с целью выяснения влияния соотношения реагирующих веществ на выход и молекулярный вес продуктов поликонденсации, проводилась при постоянной концентрации катализатора, равной 36 мол. % по отношению к бензолу. Количество бензола, температура и время реакции оставались постоянными; количество 1,3-хлорбромпропана было переменным. Поликонденсация проводилась как при избытке бензола, так и при избытке 1,3-хлорбромпропана. Полученные результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

Поликонденсация 1,3-хлорбромпропана с бензолом

(хлористого алюминия 36 мол % от бензола)

Избыток бензола в мол. %	Избыток 1,3-хлобромпропана в мол. %	Высокомолекулярный продукт поликонденсации	
		выход в % от теории	молекулярный вес
100	—	39,0*	2800
70	—	39,0*	2460
50	—	47,2*	3940
30	—	55,7*	3810
10	—	45,9*	2650
—	—	56,1*	2070
—	22	66,8**	2310
—	42	61,2**	2080
—	100	84,8**	1950

* По 1,3-хлорбромпропану.
** По бензолу.

Из табл. 2 видно, что с уменьшением избытка бензола молекулярный вес продуктов поликонденсации сначала возрастает, но затем понижается, причем продукты максимального молекулярного веса получаются при избытке бензола ~30—50 мол. %. Исходя из основных положений теории линейной поликонденсации, разработанной одним из нас [5], следовало

ожидать образования продуктов максимального молекулярного веса при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ, что в данном случае, однако, не соблюдается. Это отклонение может быть объяснено следующим образом.

При большом избытке бензола основной реакцией является реакция образования линейного продукта поликонденсации:

$$(n+1)C_6H_6 + nClCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow C_6H_5(CH_2CH_2CH_2C_6H_4)_nH + nHCl + nHBr.$$

По мере уменьшения избытка бензола, наряду с этой основной реакцией, начинает все в большей и большей степени оказывать свое влияние побочная реакция — реакция образования конечных гидринденовых групп

$$\ldots-C_6H_4-CH_2CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH_2CH_2X \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \ldots-C_6H_4-CH_2CH_2CH_2-C_6H_3\begin{matrix}CH_2CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + HX$$

Вероятность образования таких гидринденовых групп, естественно, возрастает с увеличением концентрации 1,3-хлорбромпропана в реакционной смеси. Образовавшиеся концевые гидринденовые группы далее или вовсе не вступают во взаимодействие с 1,3-хлорбромпропаном или реагируют с большим трудом, так как в бензольном кольце гидриндена уже замещены три атома водорода. Как только скорость образования гидринденовых концевых групп будет выше скорости образования линейных продуктов поликонденсации, молекулярный вес этих продуктов будет уменьшаться и это уменьшение молекулярного веса будет тем больше, чем выше концентрация 1,3-хлорбромпропана. В тех случаях, когда линейный продукт поликонденсации содержит на обоих концах гидринденовые группы (а это имеет место при избытке 1,3-хлорбромпропана), образовавшийся линейный продукт будет реагировать с 1,3-хлорбромпропаном и бензолом с образованием боковых разветвлений:

$$\begin{matrix}CH_2-\\|\\CH_2-CH_2\end{matrix}C_6H_3\text{-----}C_6H_4CH_2CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2CH_2\text{-----}C_6H_3\begin{matrix}-CH_2\\|\\H_2C-CH_2\end{matrix} +$$

$$+\ nClCH_2CH_2CH_2Br + m\,C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow \begin{matrix}CH_2-\\|\\CH_2-CH_2\end{matrix}C_6H_3\text{-----}C_6H_3(CH_2CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2CH_2\text{-----})CH_2CH_2CH_2C_6H_3(CH_2CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2CH_2\text{-----})CH_2CH_2CH_2\text{-----}C_6H_3\begin{matrix}-CH_2\\|\\H_2C-CH_2\end{matrix} +$$

$$+\ mHCl + nHBr$$

Боковые цепи также могут оканчиваться гидринденовыми группами. Увеличение молекулярного веса за счет боковых цепей не находит отражения в молекулярном весе, найденном вискозиметрическим методом, дающим оценку максимальной величины молекулы. При большом избыт-

ке 1,3-хлорбромпропана возможно образование гидринденовых остатков в цепи линейного продукта поликонденсации:

$$+ \ n\,ClCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\xrightarrow{AlCl_3} + nHX$$

Таким образом, причиной остановки роста цепи при поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии хлористого алюминия является, повидимому, образование концевых гидринденовых групп, чем объясняется низкий молекулярный вес продуктов поликонденсации.

С целью выяснения строения продукта поликонденсации мы подвергли его деструктивному окислению, как это было проведено нами ранее для полифениленэтила [6]. Однако при окислении хромовой смесью и перманганатом калия в кислой и щелочной среде не удалось выделить продукты окисления в количествах, достаточных для проведения простейших определений. Только окисление разбавленной азотной кислотой (уд. вес 1,1) при нагревании и последующее окисление перманганатом калия в щелочной среде позволило выделить в качестве основного продукта окисления терефталевую кислоту, которая идентифицировалась по температуре возгонки, кислотному эквиваленту и температуре плавления ее диметилового эфира. Помимо терефталевой кислоты была получена в незначительном количестве кислота, для которой были определены температура плавления и кислотный эквивалент; ближе эта кислота не исследовалась. На основании проведенных определений эта кислота может быть принята за *p*-фенилендиуксусную кислоту.

Получение терефталевой и *p*-фенилендиуксусной кислот в качестве продуктов деструктивного окисления позволяет сказать, что продукты поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии хлористого алюминия в основном построены из фениленпропиловых звеньев $-C_6H_4-CH_2CH_2CH_2-$, что позволяет назвать продукт полифениленпропилом. Наряду с фениленпропиловыми звеньями в основную и боковую цепи могут быть включены элементарные звенья типа

$CH_2CH_2CH_2-$ … или … или …

содержащие остаток гидриндена.

Для подтверждения строения полифениленпропила, принятого на основании результатов деструктивного окисления, нами была изучена

деструкция полифениленпропила бензолом в присутствии хлористого алюминия. Как и в случае полифениленэтила [8], деструкция полифениленпропила бензолом должна протекать по схеме:

$$H\left[\left\langle\ \right\rangle CH_2CH_2CH_2\right]_n\left\langle\ \right\rangle + m\left\langle\ \right\rangle \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\longrightarrow (m+1)\,H\left[\left\langle\ \right\rangle CH_2CH_2CH_2\right]_{\frac{n}{m+1}}\left\langle\ \right\rangle$$

и должен получаться полифениленпропил более низкого молекулярного веса. В качестве наиболее низкомолекулярного продукта деструкции должен получаться 1,3-дифенилпропан. Проведенное экспериментальное исследование подтвердило высказанные выше предположения. Полученные результаты показаны в табл. 3. В качестве низкомолекулярного продукта деструкции нами был выделен 1,3-дифенилпропан, идентифицированный по температуре кипения, удельному весу и показателю преломления.

Таблица 3

Деструкция полифениленпропила бензолом в присутствии хлористого алюминия *

[бензол : полифениленпропил = 8,8 (по весу)]

Соотношение хлористый алюминий: полифениленпропил (по весу)	Получено		Молекулярный вес полифениленпропила
	1,3-дифенилпропана в % от веса полифениленпропила	полифениленпропила в % от исходного веса	
0,8	38,0	55,4	2890
1,6	22,4	73,8	2350
2,4	22,0	58,0	2070
3,2	18,8	60,6	2050

* Молекулярный вес полифенилпропила 3910; время реакции 5 час.

Из табл. 3 видно, что увеличение количества хлористого алюминия вызывает понижение молекулярного веса полифениленпропила. Это объясняется увеличением центров деструкции с увеличением концентрации катализатора деструкции — хлористого алюминия. В то же время было установлено, что заметного изменения молекулярного веса полифениленпропила при постоянном соотношении «полифениленпропил : хлористый алюминий» 0,625 (по весу), при увеличении количества бензола не наблюдается, и продукт деструкции имеет молекулярный вес того же порядка, что и исходный полифениленпропил. Так как и в этом случае наблюдается образование 1,3-дифенилпропана (до 29% от веса взятого полифениленпропила), то отсутствие изменения молекулярного веса может быть объяснено как деструкцией в первую очередь боковых цепей, так и разрывом насыщенных циклов гидринденовых остатков с образованием боковой цепи, которая вслед за тем реагирует с бензолом, давая 1,3-дифенилпропан

$+ nC_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3}$

$+ nC_6H_6$ ↓ $AlCl_3$

$+ nC_6H_5CH_2CH_2CH_2C_6H_5$

Деструкция циклов тетралина при действии бензола в присутствии хлористого алюминия, приводящая к образованию 1,4-дифенилбутана, была описана нами ранее [7]. Деструкция боковых цепей и гидринденовых циклов не сказывается на величине молекулярного веса, определенного вискозиметрическим методом, и вследствие этого его изменение не могло быть нами замечено.

Были проведены также опыты по поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии не только хлористого алюминия, но и других катализаторов — бромистого алюминия, безводного хлористого циркония и безводного хлорного железа. Результаты, полученные при соотношении «бензол : 1,3-хлорбромпропан», равном 1,5, и применении 50,2 мол.% катализатора от взятого 1,3-хлорбромпропана, показаны в табл. 4.

Таблица 4

Поликонденсация 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии различных катализаторов

Катализатор	Получено в % от теории		Молекулярный вес полифениленпропила
	1,3-дифенилпропана	полифениленпропила	
$AlCl_3$	11,0	47,3	3940
$ZnCl_4$	7,7	53,5	2790
$AlBr_3$	11,8	50,5	2020
$FeCl_3$	12,5	13,9	1350

Из табл. 4 видно, что при применении хлористого циркония и бромистого алюминия полифениленпропил получается с одинаковым выходом, в то время как при применении хлорного железа выход полифениленпропила резко падает, что указывает на малую каталитическую активность хлорного железа при поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом. Молекулярный вес полифениленпропила показывает, что наиболее активным катализатором этой реакции является хлористый алюминий, а наименее активным — хлорное железо. Хлористый цирконий и бромистый алюминий занимают промежуточное положение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Методика работы была такая же, как и ранее [2]. Отгонка низкомолекулярных продуктов реакции проводилась при 5 мм до 230°. Для более полной очистки от низкомолекулярных веществ полифениленпропил

* Выполнена при участии студентки К. К. Шинкиной.

Таблица 5

Влияние концентрации катализатора на выход и молекулярный вес продуктов поликонденсации

(бензол 38 мл; 1,3-хлорбромпропан 51,5 г)

Хлористый алюминий в г	Получено		Концентрация бензольного раствора полифениленпропила в %	Удельная вязкость	Молекулярный вес
	низкомолекулярных продуктов в г	полифениленпропила в г			
1,7	31,8	3,95	2,07	0,0623	1980
6,8	28,9	7,15	2,348	0,1107	3090
13,6	12,5	12,35	3,676	0,1720	3070
17,0	3,65	19,50	0,473	0,0282	3910
20,4	8,7	21,50	1,005	0,0583	3810

Таблица 6

Поликонденсация 1,3-хлорбромпропана с бензолом

(бензол 38 мл; хлористый алюминий 20,4 г)

1,3-Хлорбромпропан в г	Получено		Концентрация бензольного раствора полифениленпропила в %	Удельная вязкость	Молекулярный вес
	низкомолекулярных продуктов в г	полифениленпропила в г			
33,5	5,7	9,8	2,449	0,1042	2800
39,35	7,6	11,5	2,335	0,0875	2460
44,35	6,1	15,7	5,969	0,0583	3940
51,5	8,7	21,5	1,005	0,0583	3810
61,0	8,5	21,0	2,056	0,0831	2650
66,7	7,0	28,0	1,560	0,0492	2070
81,6	7,0	33,4	2,574	0,0907	2310
94,6	18,0	30,6	2,531	0,0803	2080
134,0	39,1	42,4	2,100	0,0623	1950

Таблица 7

Деструкция полифениленпропила бензолом *

(полифениленпропил 5 г; бензол 50 мл)

Хлористый алюминий, в г	Получено		Концентрация бензольного раствора полифениленпропила в %	Удельная вязкость	Молекулярный вес
	1,3-дифенилпропана в г	полифениленпропила в г			
4	1,9	2,77	0,913	0,0402	2890
8	1,12	3,69	2,284	0,0818	2350
12	1,1	2,90	1,713	0,0540	2070
16	0,94	3,03	1,597	0,0500	2050

* Время реакции 5 час.; мол. вес полифениленпропила 3910.

Таблица 8

Поликонденсация 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии различных катализаторов

(бензол 38 мл; 1,3-хлорбромпропан 44,35 г)

Катализатор		Получено		Концентрация бензольного раствора полифениленпропила в %	Удельная вязкость	Молекулярный вес
наименование	количество в г	1,3 дифенилпропана в г	полифенилпропила в г			
$AlCl_3$	20,4	6,06	15,71	0,969	0,0583	3940
$ZrCl_4$	35,7	4,25	17,8	0,916	0,0390	2790
$AlBr_3$	40,8	6,5	16,8	2,697	0,0829	2020
$FeCl_3$	24,8	6,88	4,64	4,177	0,0859	1350

переосаждался из бензольного раствора метиловым спиртом, для чего 4%-ный раствор полифениленпропила в бензоле по каплям и при перемешивании выливался в шестикратный объем метилового спирта. Через сутки спиртовый раствор сливался, а осевший полифениленпропил растворялся в небольшом количестве бензола, бензольный раствор переносился в чашечку, бензол испарялся и полифениленпропил освобождался от остатков бензола в вакуум-эксикаторе. Условия опытов и полученные результаты показаны в табл. 5—8.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция поликонденсации 1,3-хлорбромпропана с бензолом в присутствии хлористого алюминия и установлены основные закономерности этой реакции.
2. Показано, что катализаторами этой реакции являются также хлористый цирконий, бромистый алюминий и хлорное железо.
3. Дано объяснение полученным результатам.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Сообщение 52. Изв. АН СССР, ОХН № 6, 1109 (1952).
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 596 (1951).
3. И. Цукерваник, К. Яцимирский, ЖОХ 10, 1075 (1940).
4. S. Jura, R. Oda, J. Soc. Chem. Ind. Japan; 46, 531 (1943) (цитровано по С. А. 42, 6348 (1948).
5. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М. —Л., 1950.
6. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947).
7. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, ДАН 76, 69 (1951).
8. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Доклады к VII конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 44.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. В. КОРШАК и Н. Г. МАТВЕЕВА

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 56. О ВЛИЯНИИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГАЛОИДОЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ

Вопрос о влиянии заместителей на способность замещенных этиленов к полимеризации с давних пор привлекает внимание исследователей. В изучении его принимали участие Бутлеров [1], Кондаков [2], Лебедев и Филоненко [3], Шорыгин и Шорыгина [4, 5] и другие ученые [6, 7]. В результате многочисленных исследований был накоплен большой экспериментальный материал, позволивший наметить связь, существующую между строением заместителей и способностью к полимеризации замещенных этиленов [8].

Один из нас показал, что одним из важнейших факторов, определяющих наличие или отсутствие способности к полимеризации у замещенных этиленов, является количество и размер заместителей, находящихся у атомов углерода, связанных двойной связью [7, 8, 9, 10, 11]. С целью изучения влияния этого фактора мы исследовали зависимость наличия способности к полимеризации у большого числа ненасыщенных соединений разнообразного строения и получили экспериментальные данные, полностью подтвердившие основную идею, высказанную ранее на основании одних лишь литературных материалов [7, 9]. В данной статье будут изложены результаты, полученные при исследовании галоидозамещенных этиленов.

Галоидозамещенные этилены являются классом органических соединений, весьма широко исследованных с точки зрения способности к полимеризации в зависимости от строения. Однако, несмотря на это, для ряда галоидозамещенных этиленов наличие или отсутствие способности к полимеризации не было установлено достаточно надежно. Особенно много пробелов такого рода имелось среди иод- и бромпроизводных этилена. Поэтому мы попытались выяснить этот вопрос в отношении тетрахлорэтилена, тетрабромэтилена; тетраиодэтилена, бромистого и иодистого винилиденов. Определенных указаний в литературе относительно склонности этих соединений к полимеризамии не имелось, если не считать того, что в отношении бромистого винилидена имеется упоминание об образовании твердого продукта в присутствии влажного воздуха [12]. С этой целью были синтезированы тетрабромэтилен, тетраиодэтилен, бромистый винилиден и иодистый винилиден.

Тетрабромэтилен был получен из гексабромэтана отщеплением брома от последнего при перегонке [13]. Тетраиодэтилен получался из ацетилена и иода в бензольном растворе [14]. Бромистый винилиден был получен из 1,1,2-трибромэтана при действии спиртового раствора едкого кали. Иодистый винилиден мы попытались получить из метилхлороформа действием иодистого алюминия. Однако в результате этой реакции был получен черного цвета твердый порошок, который на основании результатов анализа можно рассматривать как смешанный полимер следующих ненасыщенных продуктов: $CH_2=CJ_2$, $CH_2=CJCl$, $CH_2=CCl_2$, образую-

щихся при отщеплении хлористого и иодистого водорода от продуктов, получаемых в результате взаимодействия метилхлороформа с иодистым алюминием. Этот результат дает основание считать иодистый винилиден полимеризующимся соединением.

С целью выяснения способности к полимеризации тетрахлорэтилен, тетрабромэтилен и тетраиодэтилен подвергались облучению ультрафиолетовым светом (ртутная лампа) в течение 250 час. Другая порция этих веществ нагревалась без добавок, а также в присутствии перекиси бензоила при температуре 200° в течение 250 час. Кроме того, было испытано действие ионных катализаторов, для чего эти вещества подвергались воздействию хлористого алюминия при температуре —60° в растворе хлороформа. Однако ни одно из этих трех вышеуказанных соединений, подвергавшихся такой обработке, не обнаружило никаких признаков полимеризации. Безуспешной оказалась также попытка использовать высокое давление, для чего тетрахлорэтилен нагревался до 200° при 5000 атм.

Винилиденбромид, напротив, легко полимеризовался уже при стоянии и еще быстрее — при нагревании, особенно в присутствии перекиси бензоила. В результате образовывался твердый полимер, не растворимый в обычных растворителях.

Таким образом, в результате этих опытов удалось установить, что тетрахлорэтилен, тетрабромэтилен и тетраиодэтилен не полимеризуются, в то время как винилиденбромид и, повидимому, винилидениодид весьма легко полимеризуются.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим теперь, как изменяется способность к полимеризации в ряду галоидозамещенных этиленов в зависимости от природы галоида и от количества атомов галоида, находящихся в молекуле галоидозамещенного этилена. Для более удобного рассмотрения в таблице указано, какие из галоидопроизводных этилена полимеризуются и какие нет.

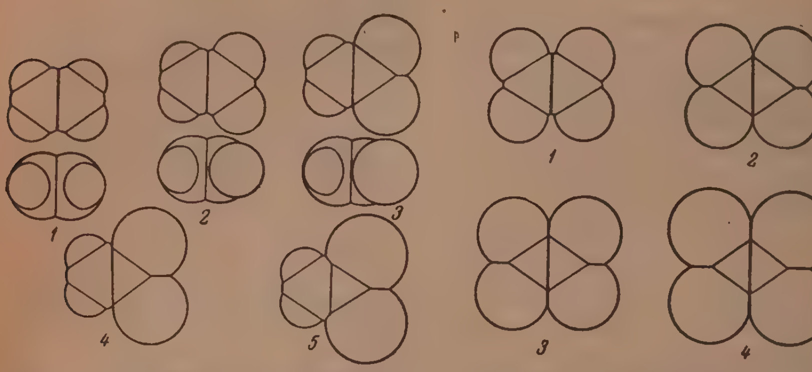
Таблица

Способность галоидозамещенных этиленов к полимеризации

Галоид	Внутренний радиус атома галоида в Å	Ван-дерваальсовский радиус атома галоида в Å	Полимеризующиеся соединения	Неполимеризующиеся соединения	Литературная ссылка
J	1,33	2,1	$CH_2=CHJ$		[15]
			$CH_2=CJ_2$		—
				$CJ_2=CJ_2$	—
Br	1,14	1,9	$CH_2=CHBr$		[15]
			$CH_2=CBr_2$		—
				$CBr_2=CBr_2$	—
Cl	0,99	1,7	$CH_2=CHCl$		[16]
			$CH_2=CCl_2$		[17]
				$CCl_2=CCl_2$	—
F	0,64	1,4	$CH_2=CHF$		[18]
			$CH_2=CF_2$		[18]
			$CF_2=CF_2$		[19]
F и Cl			$CF_2=CFCl$		[20]
			$CF_2=CCl_2$		[21]

Из данных таблицы совершенно отчетливо видно, что во всех случаях при наличии в молекуле замещенного этилена одного или двух атомов

галоида мы имеем дело с веществами, способными полимеризоваться. Следовательно, один или два атома галоида не способны создать пространственные препятствия для полимеризации. Благодаря тому, что новая связь возникает между двумя атомами углерода, один из которых связан с атомами галоида, а другой имеет лишь атомы водорода, пространственные факторы не играют существенной роли. Совершенно иная картина наблюдалась бы в том случае, если бы полимеризующиеся молекулы связывались теми атомами углерода, у которых имеется два атома галоида. Несомненно, что в этом случае должны возникнуть большие пространственные затруднения по причинам, которые подробно будут изложены ниже, и это обстоятельство должно сделать такую реакцию полимеризации невозможной. Для иллюстрации этого положения мы приводим ниже стереохимические модели молекул фтористого, хлористого, бромистого и иодистого винилидена (фиг. 1).



Фиг. 1. Стереохимические модели молекул: *1* — этилен; *2* — фтористый винилиден; *3* — хлористый винилиден; *4* — бромистый винилиден; *5* — иодистый винилиден

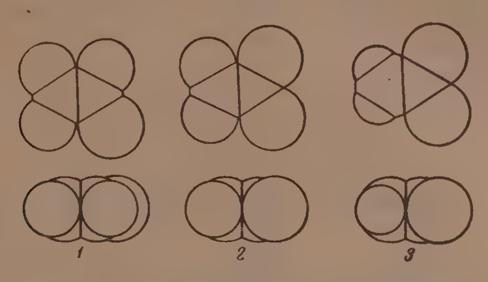
Фиг. 2. Стереохимические модели молекул: *1* — тетрафторэтилен; *2* — тетрахлорэтилен; *3* — тетрабромэтилен; *4* — тетраиодэтилен

Рассмотрим теперь тетрагалоидозамещенные этилены. То обстоятельство, что из них только тетрафторэтилен способен к полимеризации, а тетрахлорэтилен, тетрабромэтилен и тетраиодэтилен не способны, заставляет поставить это в связь с размером атома галоида, ибо других существенных в этом случае отличий между этими четырьмя галоидами нет. Очевидно, малый размер атома фтора является причиной того, что не создается пространственных препятствий для полимеризации тетрафторэтилена и, напротив, большие размеры атомов хлора, брома и иода виновны в том, что создаются столь большие пространственные препятствия, что полимеризация становится невозможной. Для иллюстрации на фиг. 2 приведены стереохимические модели молекул этих галоидопроизводных, на которых отчетливо видно различие между ними.

Таким образом, можно сделать вывод, что при наличии в молекуле этилена четырех одинаковых заместителей пространственные препятствия создаются лишь в том случае, если размер этого заместителя равен или больше, чем атом хлора, т. е. 1,7 Å и более. Этот предельный радиус можно назвать «предельным стерическим радиусом». Что радиус атома хлора лежит на грани, можно видеть также и из того факта, что тетрахлорэтилен все же способен под действием элементарного фтора давать димер—дифтортетрахлорбутан [22]. Интересно отметить также и то обстоятельство, что ван-дер-ваальсовский радиус атома углерода равен также 1,7 Å. Из этого можно сделать вывод, что в случае атомов, имеющих радиус больше, чем атом углерода, пространственные препятствия про-

исходят вследствие того, что такой заместитель не дает возможности атомам углерода из двух соединяющихся молекул осуществить необходимый контакт, для чего, очевидно, необходимо их сближение до полного соприкосновения. Такое действие мы предложили назвать «эффект экранирования».

Последний довод в пользу того, что препятствия для полимеризации в случае тетрагалоидозамещенных этиленов носят стереохимический характер, заключается в сопоставлении тетрахлорэтилена с дихлорди-



Фиг. 3. Стереохимические модели молекул: *1* — трифторхлорэтилен; *2* — дифтордихлорэтилен; *3* — хлористый винилиден

фторэтиленом. В то время как первый не полимеризуется, второй полимеризуется весьма легко [21]. Следовательно, замена двух больших атомов хлора двумя небольшими атомами фтора устраняет эффект экранирования и позволяет процессу полимеризации протекать с успехом. На фиг. 3 для иллюстрации этого случая приведены модели трифторхлорэтилена, дифтордихлорэтилена и винилиденхлорида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1, 1, 2-Трибромэтан

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 100 мл метилового спирта и 20 г едкого натра. Обратный холодильник соединяют с барботером, опущенным в цилиндр емкостью 0,5 л, наполненный на $^1/_3$ раствором 38 мл (120 г) брома в 150 мл четыреххлористого углерода. Колбу нагревают на водяной бане до 55—65° и начинают прикапывать дибромэтан из капельной воронки. Всего берут 109 г дибромэтана. Выделяющийся бромистый винил проходит через холодильник и поглощается в цилиндре раствором брома в четыреххлористом углероде. Когда выделение бромистого винила замедлится, температуру бани поднимают до 85° и продолжают нагревание до полного прекращения выделения газа.

Раствор трибромэтана в четыреххлористом углероде промывают раствором гипосульфита натрия и затем водой, сушат над хлористым кальцием и отгоняют четыреххлористый углерод. Трибромэтан перегоняется при температуре 181—183°. Выход 92,3 г, или 48,6% от теории.

Бромистый винилиден

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 100 мл метилового спирта, 20 г едкого натра и 0,5 г гидрохинона. Колбу нагревают на водяной бане до 50—60° и прибавляют постепенно 133 г 1,1,2-трибромэтана. Когда весь трибромэтан прибавлен, температуру повышают до 70—80° и выдерживают при этом 15 мин. После этого реакционную массу выливают в воду, отделяют масло, промывают водой и сушат хлористым кальцием. Для предот-

вращения полимеризации прибавляют гидрохинон. Бромистый винилиден перегоняется при температуре 87—88°. Выход 30,5 г, или 33% от теории.

Полимеризация бромистого винилидена

Полимеризация бромистого винилидена легко происходит при нагревании его в запаянной ампуле без добавок или с перекисью бензоила. Значительное образование полимера имеет место уже при хранении продукта. Поливинилиденбромид представляет собой белый порошок, не растворимый в обычных растворителях и разлагающийся при 140—150°.

Найдено %: C 12,97; 12,93; H 1,21; 1,18; Br 85,90; 85,85
$C_2H_2Br_2$. Вычислено %: C 12,91 H 1,08; Br 86,00

Метилхлороформ

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и газовводной трубкой, помещают 25 мл 10%-ного раствора хлористого алюминия в нитробензоле, добавляют 20 мл винилиденхлорида и пропускают сухой хлористый водород. При этом непрерывно прибавляют винилиденхлорид, регулируя подачу его таким образом, чтобы хлористый водород почти не выделялся из реакционной колбы [24]. Когда весь винилиденхлорид (150 г) прибавлен, реакционную массу оставляют стоять полчаса и разлагают, выливая в двойной объем разбавленной соляной кислоты. Масло отделяют в делительной воронке, промывают водой и сушат хлористым кальцием. Метилхлороформ перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 72—74°. Выход 89,6 г, или 44,8% от теории.

Поливинилидениодид

В колбу с обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой помещают 100 мл сероуглерода и 38,5 г иода. К раствору иода прибавляют небольшими порциями 3 г алюминиевых стружек так, чтобы не было слишком сильного нагревания раствора. Когда весь алюминий растворится, начинают постепенно прибавлять метилхлороформ в количестве 15 г. При этом происходит разогревание реакционной массы и колбу необходимо охлаждать. По окончании прибавления метилхлороформа перемешивают еще час и после этого реакционную массу выливают в разбавленную соляную кислоту. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом и сушат. Выход 20,8 г, т. е. 61,1% от теории. Поливинилидениодид представляет собой черный порошок, не растворимый в обычных растворителях, разлагающийся при нагревании

Гексабромэтан

В пробирку помещают 20 г гексахлорэтана и 80 г брома. К смеси при перемешивании прибавляют вначале маленькими, а затем большими кусочками 4,6 г металлического алюминия. В начале реакция идет очень бурно, алюминий всплывает на поверхность и вспыхивает, поэтому прибавлять следующую порцию алюминия до тех пор, пока не прореагирует предыдущая, не следует. Когда весь алюминий прореагировал, реакционную смесь выливают в разбавленную соляную кислоту и выпавший осадок отфильтровывают [23]. Для удаления непрореагировавшего брома гексабромэтан промывают разбавленной щелочью, затем несколько раз водой и перекристаллизовывают из спирта. Выход 35,3 г, т. е. 76,95% от теории. Гексабромэтан разлагается, не плавясь, при температуре 200—210°.

Тетрабромэтилен

Из колбы Вюрца перегоняют 20 г гексабромэтана, нагревая до температуры 180—200°. Смесь тетрабромэтилена и брома собирают в стакан с раствором едкого кали и выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Сухой продукт перегоняют еще раз, собирая в стакан со щелочью, выпавший продукт промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта [13]. Выход 10,2 г, или 74,7% от теории. Тетрабромэтилен представляет блестящие пластинки, плавящиеся при 50—51°.

Тетраиодэтилен

В фарфоровый стакан емкостью 250—300 мл, снабженный мешалкой, помещают 50 г мелко раздробленного карбида кальция и 200 г иода и при перемешивании приливают 100 мл бензола. Через трубку, не доходящую до поверхности жидкости, пропускают ток азота и приливают постепенно 120 мл воды, поддерживая температуру не выше 45°. После того как вся вода прилита, перемешивание продолжают еще час. Затем дают отстояться осадку и осторожно сливают жидкость, отделяют бензольный слой и отгоняют бензол, нагревая колбу на водяной бане в вакууме. Оставшуюся в осадке гидроокись кальция несколько раз обрабатывают дихлорэтаном при 60—70°. После охлаждения раствора выделяется кристаллический тетраиодэтилен, который соединяют с порцией, полученной из бензольного слоя, и перекристаллизовывают из дихлорэтана [14]. Выход 69 г, или 18% от теории. Тетраиодэтилен представляет собой желтые пластинки, плавящиеся при 192—193° (с разложением); очень хорошо растворимые в сероуглероде, хорошо в горячем дихлорэтане, бензоле, уксусной кислоте, не растворимые в воде.

ВЫВОДЫ

1. Исследована способность к полимеризации в ряду галоидозамещенных этиленов на примере тетра- и дигалоидэтиленов.
2. Установлено, что пространственные препятствия полимеризации в ряду замещенных этиленов определяются числом и размером заместителей у атомов углерода, связанных двойной связью.
3. Найдено, что «предельный стерический радиус» заместителя в случае тетразамещенных этиленов лежит около 1,4—1,7 Å.
4. Показано, что в случае несимметричных дигалоидозамещенных этиленов способность к полимеризации сохраняется в случае любого галоида.
5. Исследована полимеризация винилиденбромида.
6. Показано, что тетрабром-, тетрахлор- и тетраиодэтилены не способны полимеризоваться.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
4. IV. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, ЖРФХО 5, 187, 302 (1873); 8, 273, 351 (1876); 9, 38 (1877); 11, 197 (1879); 14, 199 (1882).
2. И. Л. Кондаков, Ученые записки Юрьевского университета, № 2, 1902.
3. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, Ber. 58, 163 (1925).
4. П. П. Шорыгин, Н. Н. Шорыгина, ЖОХ, 5, 555 (1935).
5. П. П. Шорыгин, Н. Н. Шорыгина, ЖОХ 9, 845 (1939).
6. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 67, 2250 (1945); 68, 2106 (1946).
7. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 269 (1949).
8. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950, стр. 178.
9. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Введение к изучению высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1946, стр. 22.

10. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 88.
11. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, ДАН СССР 59, 497 (1947).
12. E. Demole, Ber. 11, 1307 (1878).
13. H. Biltz, Ber. 35, 1530 (1902).
14. E. Erdman, Ber. 38, 237 (1905).
15. В. В. Коршак, К. К. Самплавская, Н. М. Довольская, ЖОХ 20, 2080 (1950)
16. И. И. Остромысленский, ЖРХО 48, 1192, (1916).
17. А. Е. Фаворский, И. Ж. Иоцич, ЖРФ-ХО 30, 998 (1898).
18. E. L. Martin, C. A. 40, 3936 (1946).
19. А. И. Лазарев, М. Ф. Сорокин, Хим. пром., № 4, 20 (1946).
20. W. T. Miller, A. L. Dittmar, K. L. Ehrenfeld, M. Prober, Ind. Eng. Chem. 39, 333 (1947).
21. E. T. McBee, H. M. Heill, C. B. Bachman, Ind. Eng. Chem. 41, 70 (1949).
22. H. S. Booth, W. J. Mong, P. E. Burchevield, Ind. Eng. Chem. 24, 328 (1932).
23. Г. Густавсон, Диссертация, Органические соединения в их отношении к галоидным солям алюминия, Москва, 1883, стр. 11.
24. Н. Н. Лебедев, Синтезы органических препаратов, Изд. АН СССР, М.— Л., 1952, вып. 2.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПРОЦЕССАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ. I. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ВЛИЯНИЕМ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА И ХЛОРНОГО ОЛОВА

В настоящее время для объяснения процессов полимеризации приняты два механизма: свободно-радикальный и ионный. Уточнением в этой области являются исследования Шостаковского [1, 2], показавшие, что в чистом виде процессы полимеризации не протекают; последние связаны с рядом побочных реакций, из которых некоторые основаны на взаимодействии исходных мономеров с растворителями (вода, спирт).

Свободно-радикальный механизм характерен для тех соединений, которые склоны к полимеризации под влиянием перекисей, кислорода и ряда веществ, способных в присутствии непредельных соединений распадаться на свободные радикалы. В общем виде свободно-радикальный механизм полимеризации [3, 4] может быть представлен следующей схемой:

$$\text{I.}\qquad RCOOOCOR \rightarrow CO_2 + RCOO + R;$$
$$R_1COO + CH_2 = CHR \rightarrow R_1COOCH_2CHR';$$
$$R + CH_2 = CHR \rightarrow RCH_2CHR'.$$

или

$$\text{II.}\qquad RCOOOCOR + CH_2 = CHR \rightarrow [RCOOOCOR + CH_2 = CHR];$$
$$[RCOOOCOR + CH_2 = CHR] + CH_2 = CHR \rightarrow RCH_2CHR' + RCOOCH_2CHR + CO_2$$

Что касается ионного механизма, то катализаторами, вызывающими этот вид полимеризации, являются главным образом минеральные кислоты и хлориды металлов. Этот тип процессов полимеризации [5, 6] особенно характерен для простых виниловых эфиров и изображается в следующем виде:

$$CH_2 = CH - OR \xrightarrow{H^+} CH_3\overset{+}{C}H - OR;$$

$$CH_3\overset{+}{C}HOR + {}_nCH_2 = CH - OR \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle OR}{CH} - \left[CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{CH}\right]_{n-1} CH = CH - OR + \overset{+}{H}.$$

Между тем, указанные выше представления не являются исчерпывающими и требуют дальнейшего уточнения роли катализаторов и более углубленного изучения свойств исходных непредельных соединений.

В настоящем исследовании излагается отношение хлоридов металлов к превращениям стирола. Из литературных данных известно, что стирол может полимеризоваться под влиянием хлоридов металлов, а также отмечено замедляющее и ускоряющее действие хлористого водорода. Что касается самого механизма действия хлоридов металлов, то по всей вероятности их каталитическое влияние обусловлено промежуточным образованием двойных соединений указанных солей с ненасыщенными веществами. На примере хлористого алюминия этот механизм представляется

в следующем виде: предполагается, что активированная двойная связь может быть изображена поляризованной структурой: $>C:C<$ и допускается, что молекула хлористого алюминия должна акцептировать свободную электронную пару, давая активированный комплекс, в котором один из углеродных атомов в какое-то мгновение является обладателем ковалентности, равной трем.

$$\begin{array}{c} R\ \ R \\ R:\ddot{C}:\ddot{C}:R \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ \ddot{Al}:Cl \\ Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R\ \ R \\ R:\ddot{C}:\ddot{C}:R \\ Cl:\ddot{Al}:Cl \\ Cl \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{c} R\ \ R \\ R:\ddot{C}:\ddot{C}:R \\ :\ddot{Cl}:\ddot{Al}:Cl \\ Cl \end{array}$$

Этот комплекс служит катализатором для полимеризации [7].

Механизм действия хлорного олова, описанный в работах Вильямса [8], Гантмахер и Медведева [9], основан на том же предположении. Ряд хлоридов металлов обладает хлорирующим действием [8] (например пятихлористая сурьма), что усложняет течение реакции. В процессах полимеризации, наряду с полимером, образуется дихлорид $C_8H_8Cl_2$ соответственно половине количества добавленного катализатора.

Распространение вышеуказанных механизмов действия на все хлориды металлов едва ли возможно, и исследование их нуждается в дальнейшей детализации и уточнении. Кроме того, химические свойства самих хлоридов нельзя так легко обобщить лишь по тому признаку, что они могут вызывать процессы полимеризации, так как последние крайне чувствительны к влиянию ничтожных следов веществ, обладающих окислительно-восстановительными свойствами. Как известно, хлориды металлов существенно отличаются друг от друга по своим окислительно-восстановительным потенциалам.

Все это побудило провести сравнительную оценку действия хлоридов металлов на непредельные соединения в присутствии и в отсутствие кислорода. Исследования в этом направлении показали, что хлорное железо при его каталитическом воздействии на стирол вызывает процессы полимеризации последнего лишь в присутствии кислорода воздуха. Попытка воспроизвести этот процесс в атмосфере азота приводит к отрицательным результатам. Что касается хлорного олова, то последнее вызывает процессы полимеризации как в присутствии, так и в отсутствие кислорода.

Анализ полимера, полученного в первых опытах по полимеризации стирола под влиянием хлорного железа в атмосфере воздуха, показал, что продукт содержит значительное количество кислорода (16—17%). Это навело нас на мысль, что продукт представляет собой полимерную перекись, аналогичную тем, которые были получены Барнесом и соавторами [10] при действии кислорода на стирол. Однако в дальнейшем было выяснено, что после повторных переосаждений полимера при его анализе содержание в нем кислорода уменьшается (см. таблицу). Полимер, подвергнутый троекратному переосаждению, имел следующий анализ: С — 91,15%; Н — 8,20% (суммрно — 99,35%), т. е. представлял почти чистый углеводород. Следовательно, кислород, обнаруженный в первых анализах, не входил в состав полимера.

Подвергнув тщательной разгонке растворители, при помощи которых производилось переосаждение полимера, удалось выделить жидкое вещество с т. кип. 179° и характерным запахом бензойного альдегида. Вещество очень легко окислялось на воздухе, переходя в кристаллическое соединение — бензойную кислоту, что было подтверждено анализом. Таким образом, наряду с полимером был выделен бензойный альдегид в довольно большом количестве — 8—10 г в каждом опыте. Не исключена возможность, что бензойный альдегид содержал примесь бензойной кисло-

ты, так как анализ самого бензойного альдегида показал несколько повышенное содержание кислорода; однако. будучи помещен в запаянные ампулы, бензойный альдегид оставался жидким, не выделяя кристаллов бензойной кислоты, так что примесь кислоты была весьма незначительна. Наличие бензойной кислоты можно также предположить в смоле, которая осталась после отгонки растворителей и бензальдегида, но выделить кислоту из смолы не удалось.

Штаудингер [11] в своей работе отмечает, что продукты полимеризации стирола в присутствии кислорода всегда содержат следы бензойного альдегида. Штоббе [12] также нашел, что из стирола под действием света в присутствии кислорода образуется как полимер, так и бензойный альдегид.

Как уже указывалось, попытка провести полимеризацию стирола под влиянием хлорного железа в атмосфере азота привела к отрицательным результатам. Кроме того, желая уточнить роль хлорного железа как катализатора, были поставлены контрольные опыты, в которых стирол подвергался воздействию кислорода воздуха без введения катализатора; температурные же условия и продолжительность опытов соответствовали условиям экспериментов с хлорным железом при доступе воздуха. При этом процесс полимеризации не прошел. При разгонке продуктов, полученных в контрольных опытах, а также в опытах, проведенных под влиянием хлорного железа в атмосфере азота, был выделен количественно стирол. Бензальдегид в обоих случаях не обнаружен.

Таким образом, было выяснено, что для того чтобы прошла полимеризация стирола в условиях наших опытов, т. е. в сравнительно короткий промежуток времени, без нагревания, необходимо наличие кислорода и хлорного железа; исходя из этого положения, возможно было допустить, что хлорное железо катализирует окисление стирола кислородом воздуха. Образующиеся при этом перекисные соединения в дальнейшем вызывают полимеризацию стирола. Наличие в наших опытах значительного количества бензойного альдегида, получающегося, очевидно, в результате окисления стирола, могло также играть существенную роль при процессе полимеризации стирола в атмосфере воздуха под влиянием хлорного железа. Как известно, бензальдегид, не подвергнутый особой очистке, легко окисляется. Возможно, что окисление альдегида является каталитическим процессом и проходит лишь в присутствии следов тяжелых металлов, главным образом железа, так как совершенно чистый бензальдегид не окисляется. Рихе [13] в своей работе указывает, что окисление альдегидов легко проходит в присутствии небольшого количества соли железа. Возможно, что присутствие хлорного железа в наших опытах катализирует окисление бензальдегида. Образующийся при окислении бензальдегида моноксид быстро разлагается и, наряду с бензойной кислотой, получается кислород в активной форме, который и вызывает полимеризацию стирола.

При наблюдении за изменением коэффициента рефракции в процессе полимеризации стирола под влиянием хлорного железа был отмечен значительный период индукции. Такую задержку начала процесса полимеризации возможно объяснить тем, что вначале шли процессы окисления, продукты которых в дальнейшем вызывали процессы полимеризации.

Как указывалось выше, полимеризация стирола под влиянием хлорного олова происходит, очевидно, совершенно иным путем. В наших опытах полимеризация прошла как при доступе воздуха, так и в атмосфере азота. В обоих случаях был получен один и тот же продукт, на что указывает его анализ. Во всех опытах началу полимеризации предшествовал небольшой период ингибирования (10—15 мин.), который возможно объяснить присутствием хлористого водорода в катализаторе [8]. При переосаждении полимеров никаких побочных продуктов обнаружить не удалось.

Механизм действия хлорного олова, как мы уже отмечали, описан в статьях Вильямса [8], Гантмахер и Медведева [9]. Можно также предположить, что хлорное олово, благодаря своим окислительно-восстановительным свойствам, вызывает процессы полимеризации как в присутствии, так и в отсутствие кислорода. Однако последнее предположение требует дополнительных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Исходные продукты.** В опытах применялся свежеперегнанный стирол. Разгонка проводилась в вакууме в среде азота. В реакцию брался стирол со следующими константами: т. кип. 72° при 30 мм; n_D^{20} 1,5460, d_4^{20} 0,9065. В качестве катализаторов употреблялись: 5%-ный раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в абсолютном бутиловом спирте и $SnCl_4$. Хлорное олово очищалось повторной дестилляцией в вакууме.

2. **Полимеризация стирола в атмосфере воздуха под влиянием хлорного железа.** Из серии опытов приводим следующий типичный эксперимент. Опыт проводился при комнатной температуре (19—20°) в трехгорлой колбе с механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу наливалось 104 г стирола и вносилось 0,24 г катализатора (5%-ный раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в бутиловом спирте). Ежедневно, в 10 час. утра, проверялся коэффициент рефракции смеси и затем в смесь дополнительно добавлялось по 0,04 г катализатора. В первые два дня опыта коэффициент рефракции оставался без изменения; начиная с третьего дня, коэффициент рефракции постепенно возрастал; к концу 14 дня заметно загустевший продукт был вылит в фарфоровую чашку и оставлен на воздухе. К следующему дню полимер стал твердым. Вес полимера до переосаждения 98 г. Полученный полимер растворялся в бензоле и высаживался из раствора этиловым спиртом, после чего подвергался длительному вакуумированию. Переосаждение повторялось три раза. После каждого переосаждения производился анализ полимера (см. табл. 1). Вес переосажденного полимера 86,2 г (82,8%); молекулярный вес 5688 *, вязкость 1,169 сантипуаз.

Найдено %: C 91,15, 91,25; H 8,20, 7,86
$(C_8H_8)_n$. Вычислено %: C 92,3; H 7,7

Растворители, отделенные от полимера, подвергались разгонке. При этом удалось выделить жидкий продукт с т. кип. 70° при 20 мм и характерным запахом бензойного альдегида. Он очень легко окислялся на воздухе.

Таблица

Состав полимера до и после очистки

Полимер	Анализ		Вычислено для $(C_8H_8)_n$
	С в %	Н в %	
До переосаждения	85,60	7,35	% С 92,3, % Н 7,7
После 1-го переосаждения	90,16	7,78	
После 3-го переосаждения	91,15	8,20	

* Во всех опытах определялась вязкость раствора 1 г полимера в 100 мл бензола в вискозиметре Оствальда при 20°; молекулярный вес определялся криоскопически в бензоле.

давая кристаллическое вещество с т. пл. 121°— бензойную кислоту, что было подтверждено следующим анализом:

Найдено %: C 68,94, 68,90; H 5,16, 5,09
$C_7H_6O_2$. Вычислено %: C 68,8; H 4,91

Всего бензойного альдегида было выделено 9,6 г (9,2%).

3. Полимеризация стирола в атмосфере азота под влиянием хлорного железа. Опыты проводились в атмосфере азота в условиях, описанных в п. 2. Азот предварительно пропускался через склянки, наполненные пирогаллолом, для очистки от следов кислорода. В течение всех опытов продукт оставался жидким, рефракция его не изменялась. По окончании опытов в колбу добавлялся гидрохинон, после чего продукт разгонялся. При разгонке был выделен количественно стирол со следующими константами: т. кип. 45° при 17 мм; n_D^{20} 1,5458, d_4^{20} 0,9070.

4. Полимеризация стирола в атмосфере воздуха под влиянием хлорного олова. Из серии опытов приводим следующий типичный эксперимент. Опыт проводился при комнатной температуре. Применялась аппаратура, описанная в предыдущих опытах. В колбу наливалось 104 г стирола и вносилось 0,05 г $SnCl_4$. Через 10—12 мин. после внесения катализатора температура смеси быстро повышалась до 130—140° и начинался процесс полимеризации. Процесс продолжался 40—50 мин., в результате получался твердый продукт желтого цвета. Вес полимера до переосаждения 101 г. Полученный полимер растворялся в бензоле и высаживался из раствора этиловым спиртом, после чего подвергался длительному вакуумированию. Вес переосажденного полимера 98,8 г (95%); молекулярный вес 1984, вязкость 0,736 сантипуаза.

Найдено %: C 91,89, 92,01; H 8,00, 7,90
$(C_8H_8)_n$. Вычислено %: C 92,3; H 7,7

При разгонке растворителей, употребляемых для переосаждения полимера, побочных продуктов не найдено.

5. Полимеризация стирола в атмосфере азота под влиянием хлорного олова. Опыты проводились в атмосфере азота в условиях, описанных в п. 4. Как ход процесса, так и полученные продукты были тождественны тому, что происходило при действии $SnCl_4$ на стирол в атмосфере воздуха. Для примера приводим характеристику одного из полученных полимеров: вес полимера до переосаждения 100,7 г, после переосаждения — 99,2 г (95,3%); молекулярный вес 2090; вязкость 0,763 сантипуаза.

Найдено %: C 91,78, 91,99; H 7,79, 7,74
$(C_8H_8)_n$. Вычислено %: C 92,3; H 7,7

При разгонке растворителей, употребляемых для переосаждения полимера, побочных продуктов не найдено.

6. Контрольные опыты со стиролом в атмосфере воздуха без катализатора. Условия опытов соответствовали тем, которые применялись при изучении полимеризации стирола в атмосфере воздуха под влиянием $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, только был исключен катализатор. В течение всех опытов продуктов оставался жидким, рефракция его не изменялась. По окончании опытов в колбу добавлялся гидрохинон, после чего продукт разгонялся. При разгонке был выделен количественно стирол со следующими константами: т. кип. 51,5° при 20 мм, n_D^{20} 1,5454; d_4^{20} 0,9063. Побочных продуктов не найдено.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс полимеризации стирола под влиянием хлорного железа и хлорного олова.

2. Установлено, что при полимеризации стирола в атмосфере воздуха под влиянием хлорного железа образуется как полистирол, так и бензойный альдегид.

3. В атмосфере азота под влиянием хлорного железа стирол не полимеризуется.

4. При активации процесса хлорным оловом как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере азота образуется полимер стирола.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
15.I.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, ДАН 41, 3, 124 (1943).
2. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 9—10 674 (1943).
3. Г. Досталь и Г. Марк, Усп. хим. 6, 9, 1224 (1937).
4. О. М. Каменская и С. С. Медведев, ЖОХ 14, 7, 922 (1940).
5 М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 20, 4, 608 (1950).
6. М. Ф. Шостаковский, Исследования в области высокомолекулярных соединений, 34 Изд. АН СССР, 1949.
7. W. H. Hunter a. R. V. Johe, J. Am. Chem. Soc. 55, 1248 (1933).
8. G. Williams. J. Chem. Soc. 775 (1940).
9. А. Р. Гантмахер и С. С. Медведев, Исследования в области высокомолекулярных соединений, 56, Изд. АН СССР, 1949.
10. C. E. Barnes, R. M. Elofson a. D. Jones, J. Am. Chem. Soc. 72, 210—215 (1950).
11. H. Staudinger u. L. Lautenschläger, Ann., 1, 488 (1931).
12. H. Stobbe, J. prakt. Chem. 90, 551 (1914)
13. А. Рихе, Усп. хим. 6, 10, 1350 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Э. С. ШАПИРО

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 6. О РЕАКЦИИ МЕРКАПТАНОВ С ПРОСТЫМИ ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Присоединение ряда веществ к простым виниловым эфирам с образованием продуктов, соответствующих правилу Марковникова, имеет, повидимому, ионный механизм и достаточно подробно изучено одним из нас с сотрудниками [1]. Наоборот, очень мало известно о реакциях простых виниловых эфиров, которые можно было бы истолковать, как свободно-радикальные. Так, имеются данные о реакциях совместной полимеризации винилалкиловых эфиров с другими веществами в присутствии перекисей [2], а также о присоединении четыреххлористого углерода к винилбутиловому эфиру в присутствии перекиси бензоила [3]. Наконец, мы ранее сообщали о частично «аномальном» присоединении к некоторым виниловым эфирам сероводорода и образующихся алкоксиэтилмеркаптанов [4а, б, в]. Реакция проводилась в присутствии малых количеств катализатора хлористого водорода в диоксане.

В этой связи представляло интерес изучить продукты взаимодействия виниловых эфиров с меркаптанами, так как особая склонность последних к «аномальному» присоединению свободно-радикального типа общеизвестна [5]. Это и выполнено в настоящей работе на примерах винилэтилового и винилбутилового эфиров. В качестве меркаптанов были взяты: этилмеркаптан, α- и β-алкоксиэтилмеркаптаны и (в одном случае) тиоуксусная кислота.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о значительном своеобразии этой реакции. Так, при сливании на воздухе свежеперегнанных реагентов образуются не только «аномальные» продукты, как это всегда наблюдалось при взаимодействии меркаптанов с олефинами [5], но смесь эфира монотиоэтиленгликоля (I) («аномальный» продукт) и монотиоацеталя (II) («нормальный» продукт) с преобладанием первого:

$$CH_2=CHOR + R'SH \begin{cases} \longrightarrow R'SCH_2CH_2OR & (I) \\ \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix} SR' \\ OR \end{matrix} & (II) \end{cases} \qquad (1)$$

Состав смеси зависит от природы как взятого эфира, так и меркаптана (см. табл. 1). Винилэтиловый эфир реагирует с бо́льшей скоростью и дает более высокий выход продуктов «аномальных», чем винилбутиловый эфир. Из меркаптанов более высокий процент «аномального» присоединения дают, повидимому, более легко окисляемые (α-алкоксиэтилмеркаптаны, тиогликолевая кислота). Более устойчивые меркаптаны (этилмеркаптан, β-алкоксиэтилмеркаптаны) образуют с винилбутиловым эфиром до 40% «нормальных» продуктов, причем реакция в этом случае при комнатной температуре имеет малую скорость и может быть доведена до конца только при нагревании.

Таблица 1

Продукты, образующиеся при взаимодействии свежеперегнанных виниловых эфиров и меркаптанов в присутствии воздуха (уравнение (1))

Виниловый эфир	Меркаптан	Состав продуктов реакции в % (I)	Состав продуктов реакции в % (II)
$CH_2=CHOC_2H_5$	C_2H_5SH	92—97	8—3
$CH_2=CHOC_2H_5$	$CH_3CH(SH)(OC_2H_5)$	100	—
$CH_2=CHOC_4H_9$	C_2H_5SH	60—70	40—30
$CH_2=CHOC_4H_9$*	$C_4H_9OCH_2CH_2SH$ *	60—65	30—35
$CH_2=CHOC_4H_9$	$CH_3CH(SH)(OC_4H_9)$	90—91	10—9
$CH_2=CHOC_4H_9$	CH_3COSH	100	—

* В отличие от других меркаптанов, реакция с которыми проводилась при комнатной температуре, β-бутоксиэтилмеркаптан присоединен при 60—70°.

Совершенно неожиданным оказалось влияние на эту реакцию веществ, образующихся при стоянии на воздухе как виниловых эфиров, так и меркаптанов. Эти «перекисные» вещества (во всяком случае — на примере винилэтилового эфира и этилмеркаптана) вовсе не катализируют «аномального» присоединения, а, наоборот, тормозят его. В результате состав продуктов и скорость реакции сильно зависят от способа очистки исходных веществ (см. табл. 4), но в направлении, противоположном тому, как этого требует перекисная теория Караша [6] *.

Более того, мы установили, что если поместить свежеперегнанные эфир и меркаптан, не содержащие перекисей, в ампулу, эвакуировать при охлаждении и затем запаять, то медленно образуется, вне зависимости от их строения, исключительно аномальный продукт присоединения — полный эфир монотиоэтиленгликоля (уравнение (2). При нагревании до 60—70° может быть легко получен количественный выход этого продукта (см. Экспериментальную часть):

$$CH_2=CHOR + R'SH \xrightarrow{O_2} R'SCH_2CH_2OR. \quad (2)$$

Реакция, по нашему предположению, катализируется минимальными количествами кислорода, которые в этих условиях остаются в жидкости и на стенках ампулы. Таким образом получен и второй неожиданный результат: присутствие кислорода в больших количествах (при проведении реакции на воздухе) вызывает общее ускорение реакции, но одновременно — возникновение «нормальных» продуктов присоединения.

Некатализированная реакция присоединения меркаптанов к винилалкиловым эфирам в соответствии с правилом Марковникова имеет в любых условиях, как это вытекает из наших экспериментальных данных, весьма небольшую скорость. Причины этого, вероятно, связаны с тем, что водо-

* Единственный аналогичный факт, найденный нами в литературе,— это наблюдение Хуг и Эйхвальда о том, что длительно хранившаяся на воздухе смесь гептана с октеном-1, содержащая перекиси, медленнее чем свежеприготовленная присоединяет тиогликолевую кислоту [7]. О направлении присоединения авторы ничего не сообщают.

роды меркапто-групп практически не образуют водородных связей с другими веществами. Между тем, водородные связи необходимы (по предположению одного из нас [1]) для образования комплексов, предшествующих ионной реакции. Введение самых небольших количеств подходящего катализатора кислого характера вызывает быструю реакцию присоединения меркаптанов в соответствии с правилом Марковникова. Мы использовали для этой цели небольшие количества сернистого газа, при помощи которого нами ранее был присоединен к виниловым эфирам сероводород [8]. Сернистый газ, возможно, образует с меркаптанами продукты присоединения типа $O=S\langle^{OH}_{SR}$, которые и являются кислым катализатором присоединения в этой реакции (уравнение (3)

$$CH_2=CHOR + R'SH \xrightarrow{SO_2} CH_3CH\langle^{OR}_{SR'} \quad (3)$$

Для реакции этилмеркаптана с винилэтиловым и винилбутиловым эфирами выход монотиоацеталей, являющихся в этих условиях единственным продуктом (уравнение (4), достигает 80—85% *. Побочные продукты реакции в наших условиях практически отсутствуют, хотя нами уже ранее [4] была показана на примере β-алкоксизамещенных монотиоацеталей неустойчивость и склонность к диспропорционированию этого класса соединений:

$$2CH_3CH\langle^{SR'}_{OR} \xrightarrow{H;\ t} CH_3-CH\langle^{OR}_{OR} + CH_3CH\langle^{SR'}_{SR'} \quad (4)$$

Каталитическое присоединение меркаптанов к виниловым эфирам в соответствии с правилом Марковникова происходит, следовательно, очень легко и не требует таких жестких условий, как аналогичная реакция с олефинами [11, 12, 13].

Таким образом, в настоящем сообщении разработаны условия синтеза на основе простых виниловых эфиров с количественными выходами двух рядов, ранее фактически не описанных соединений: монотиоацеталей и полных эфиров монотиоэтиленгликоля.

Идентификация этих сульфидов, а также анализы смесей изомерных продуктов были основаны на различном отношении этих двух типов веществ к алкогольному раствору сулемы. Монотиоацетали количественно расщепляются этим реагентом, как и другие, уже ранее полученные нами из виниловых эфиров предствители этого ряда [4а, б, в] (уравнение (5):

$$CH_3CH\langle^{OR}_{SR'} + HgCl_2 + C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH\langle^{OR}_{OC_2H_5} + HgClSR' + HCl \quad (5)$$

Эфиры монотиоэтиленгликоля дают в этих условиях обычные для сульфидов комплексные соли. Поэтому для определения состава смесей применялся уже ранее описанный [4а] метод титрования стандартным раствором щелочи после обработки навески вещества избытком алкогольного раствора сулемы.

Как было указано выше, ряд найденных нами закономерностей присоединения меркаптанов к простым виниловым эфирам не укладывается в обычные представления «перекисной» теории Караша. Теоретическая

* В последнее время опубликован ряд сообщений [9, 10] о присоединении меркаптанов к простым виниловым эфирам под влиянием α-хлорэфиров, *p*-толуолсульфокислоты и хлористого сульфурила; однако, применяя эти катализаторы, получают выходы монотиоацеталей не выше 40—45% и большое количество меркапталей — вторичных продуктов их превращения.

трактовка этих явлений будет дана на основании дополнительных экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все опыты проводились в избытке винилового эфира, что позволяло определять приближенно конец реакции по исчезновению запаха меркаптана. Все выходы рассчитаны на взятый в реакцию меркаптан. Виниловые эфиры в большинстве опытов очищались по методу, применяющемуся в лаборатории виниловых соединений [14]. Однако ввиду особой чувствительности изучаемых реакций к процессам окисления виниловых эфиров на воздухе все операции очистки и сушки проводились в возможно сжатые сроки. После промывки водой эфир сушился 1—2 суток над поташом, перегонялся, сохранялся 1—2 дня над металлическим натрием и повторно перегонялся непосредственно перед опытом. Такой эфир давал практически отрицательную пробу на перекиси с тиоцианатом. Меркаптаны использовались также свежеперегнанные. Метод титрования смесей изомерных сульфидов описан нами подробно ранее (4а).

1 «Нормальное» присоединение меркаптанов к виниловым эфирам

а) Винилэтиловый эфир и этилмеркаптан $CH_2{=}CHOC_2H_5 + C_2H_5SH \xrightarrow{SO_2} CH_3CH\langle^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$

В колбочку с мешалкой через смесь 3,9 г этилмеркаптана и 7,2 г винилэтилового эфира (предварительно охлажденного до —20° в токе азота) пропущен в течение 3 мин. слабый ток сухого сернистого газа. Охладительная смесь удалена; температура быстро повысилась до +30°, после чего вновь охлаждено до +15—20°. При этой температуре перемешивание производилось еще 2 часа, после чего смесь оставлена на ночь. Продукт реакции перегнан в вакууме; избыточный винилэтиловый эфир собран в охлаждаемой ловушке. При перегонке остатка получено 6,7 г вещества с т. кип. 53—54° при 31 мм; n_D^{20} 1,4428 (выход 81,7%).

1-Этокси-1-меркаптоэтилэтан имеет т. кип. 67,5—68.5° при 50 мм; n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,9000; найдено *MR* 39,51; вычислено *MR* 39,52*.

Найдено %: C 53,64; 53,74; H 10,57; 10,50; S 23.54; 23,69
$C_6H_{14}OS$. Вычислено %: C 53,68; H 10,51; S 23.89

1-Этокси-1-меркаптоэтилэтан обладает сладковато-эфирным запахом, который при вдыхании быстро переходит в запах этилмеркаптана.

При действии алкогольного раствора сулемы количественно осаждается меркаптоэтилмеркурхлорид и выделяется HCl (уравнение 4). Титрованием стандартной щелочью после обработки избытком алкогольного раствора определено 96,9% теоретического количества HCl. 0,59 г вещества и 1,2 г сулемы (в виде 20%-ного раствора в алкоголе) немедленно дали белый мелкокристаллический осадок, который после промывки на фильтре сухим эфиром и сушки весил 1,40 г (теоретически 1,38 г). Осадок не растворяется в кипящем спирте и эфире, не плавится, но чернеет при температуре 350—360°, что соответствует описанным в литературе [15] свойствам меркаптоэтилмеркурхлорида.

Найдено %: S 10.57; 10,50
C_2H_5SHgCl. Вычислено %; S 10,82

б) Винилбутиловый эфир и этилмеркаптан

$$CH_2{=}CHOC_4H_9 + C_2H_5SH \xrightarrow{SO_2} CH_3CH\langle^{OC_4H_9}_{SC_2H_5}$$

Этилмеркаптан (6,8 г) и винилбутиловый эфир (15 г) перегнаны в токе азота, смешаны и охлаждены жидким азотом в ампуле с двумя отводами. В течение 3 мин. через ампулу продувался слабым током SO_2, после чего при том же охлаждении ампула соединена с масляным насосом и через 30 мин. отпаяна при остаточном давлении в 4 мм. Ампула оставлена при комнатной температуре и через 20 час. вскрыта. Несвязавшегося

* Синтез этого продукта из винилэтилового эфира и этилмеркаптана в присутствии $SOCl_2$ описан Кипнис, Солуэй и Орнфельт [10] уже после того, как была окончена большая часть настоящей работы. Однако эти авторы получили низкий выход продукта — 40%, который к тому же охарактеризован ими только по точке кипения (33—35° при 5 мм) и анализу на C и H.

этилмеркаптана не найдено. Избыточный винилбутиловый эфир (3,6 г) отогнан в вакууме, после чего получено:

Фр. I, т. кип. 36—51° при 4 мм, 1,0 г; n_D^{20} 1,4448

Фр. II, т. кип. 49—51° при 3—4 мм, 15,5 г; n_D^{20} 1,4466

В колбе остался небольшой осмоленный остаток (0,9 г). Фракция II представляет собой близкий к индивидуальному 1-бутокси-1-меркаптоэтилэтан, полученный с выходом 86,5%. Титрованием стандарной щелочью после добавки избытка 20%-ного алкогольного раствора сулемы получено 93,5% теоретического количества HCl. После повторных разгонок вещество имело т. кип. 56—57° при 5 мм; n_D^{20} 1,4461; d_4^{20} 0,8855; найдено *MR* 48,76; вычислено *MR* 48,76. Более подробная характеристика этого продукта дана ниже, где он был выделен фракционировкой на эффективной колонке из смеси «нормальных» и «аномальных» продуктов, полученных присоединением этилмеркаптана к винилбутиловому эфиру на воздухе.

II. «Аномальное» присоединение меркаптанов к виниловым эфирам

а) Винилэтиловый эфир и этилмеркаптан

$$CH_2=CHOC_2H_5+C_2H_5SH\xrightarrow{O_2}C_2H_5SCH_2CH_2OC_2H_5$$

Все опыты проводились в приборчике из трех ампул, соединенных крестовиной стеклянных трубок, один из концов которой оканчивался краном. Две ампулки снабжены отводами с пришлифованными пробками, а третья имеет капиллярную перетяжку. В ампулки приборчика (изолированно) помещались свежеперегнанные этилмеркаптан и винилэтиловый эфир. При закрытом кране ампулы с веществами заморожены погружением в жидкий азот, после чего прибор через кран соединен с вакуумным насосом и в течение 30 мин. система эвакуирована до остаточного давления в 3—4 мм. Затем кран закрыт, ампулы с веществами вынуты из охладительной смеси и их содержимое перегнано в вакууме в третью ампулу (с перетяжкой), которая для этого опущена в жидкий азот. По окончании перегонки прибор вновь соединен с вакуум-насосом и ампула отпаяна при 3 мм остаточного давления. По вскрытии ампулы непрореагировавший виниловый эфир и меркаптан отгоняются в вакууме в хорошо охлажденную ловушку. Остаток перегоняется при 35—50 мм.

Из табл. 2 видно, что при комнатной температуре реакция не заканчивается полностью даже за 2 месяца. При нагревании до 60—65° хороший выход 1-этокси-2-меркаптоэтилэтана, являющегося единственным продуктом реакции, получен за 7 дней при общей продолжительности нагрева 60 час.

Таблица 2

Условия «аномального» присоединения этилмеркаптана к винилэтиловому эфиру

№ опыта	Взято в г		Продолжительность реакции в сутках	Температура реакции	Свойства продуктов реакции			Выход прод. реакции в %
	меркаптана	эфира			т. кип. в °С	давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	
6	6,3	15,0	7	Комн.	—		1,4507	3
8	6,9	16,0	60	Комн.	76—77	34	1,4507	77,0
15	6,0	15,0	7	Комн., из них 60 час. нагрев. до 60°	83,5—84,5	48	1,4508	93,1

1-Этокси-2-меркаптоэтилэтан имеет т. кип. 78—78,5° при 35 мм; d_D^{20} 1,4507; n_4^{20} 0,9126; найдено *MR* 39,57; вычислено *MR* 39,52.

Найдено %: C 53,54; 53,76; H 10,54; 10,55; S 23,95; 24,17
$C_6H_{14}OS$. Вычислено %: C 53,68; H 10,51; S 23,89

1-Этокси-2-меркаптоэтилэтан — бесцветная жидкость со сладковатым запахом, несколько более приятным, чем запах изомерного монотиоацеталя. С сулемой в алко-

гольном растворе образует жидкое, вязкое комплексное соединение, состав которого не исследовался. При этом реакция среды по отношению к метилоранжу остается нейтральной.

Пергидролем в уксусной кислоте окисляется очень энергично с образованием соответствующего сульфоксида. При окислении 10 г 1-этокси-2-меркаптоэтилэтана 9 мл 29,6%-ной H_2O_2 в 16 мл ледяной уксусной кислоты получено 5,7 г (50,7 % от теории) сульфоксида с т. кип. 112,2—113,5° при 6 мм; n_D^{20} 1,4696; d_4^{20} 1,0354; найдено M (криоскопически в бензоле) 145,5; 147,5; вычислено M 150,2; найдено MR 40,45; вычислено MR 40,14.

Найдено % : C 48,29; 48,09; H 9,45; 9,65; S 21,44; 21,69
$C_6H_{14}O_2S$. Вычислено % : C 47,96 H 9,39; S 21,30

б) Винилбутиловый эфир и этилмеркаптан

$$CH_2{=}CHOC_4H_9 + C_2H_5SH \xrightarrow{O_2} C_2H_5SCH_2CH_2OC_4H_9$$

Реакция между винилбутиловым эфиром и этилмеркаптаном в условиях, описанных выше для винилэтилового эфира, происходит медленнее и требует более длительного нагрева (см. табл. 3). Несколько быстрее реакция осуществляется, если оба исходных продукта поместить не в описанный выше прибор, а в ампулу с капиллярной перетяжкой, охладить, эвакуировать до остаточного давления в 3—4 мм и запаять. Повидимому, в этих условиях остается несколько большее количество растворенного в реакционной среде кислорода. Условия реакции ясны из табл. 3.

Таблица 3

Условия «аномального» присоединения этилмеркаптана к винилбутиловому эфиру

№ опыта	Взято в г		Время реакции в сутках	Из них продолжительность нагрева до 60° в час	Свойства продуктов реакции			Выход продукта реакции в %
	меркаптана	эфира			т. кип. в °C	давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	
5 а)	9,0	19,5	3	12	65—66,5	4,5	1,4521	44,9
8 а)	5,6	15,0	7	35	65—66	5	1,4520	47,9
7 б)	5,2	15,2	6	35	62—63	4	1,4520	96,8
3 а)	6,8	15,0	40	Не нагревался	86,5	11	1,4520	78,1

а) Проведено в приборе из трех ампул.
б) Проведено в ампуле с перетяжкой.

Во всех опытах 1-бутокси-2 меркаптоэтилэтан является единственным продуктом реакции и имеет т. кип. 65—66° при 5 мм; n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,8979; найдено MR 48,77; вычислено MR 48,76 (более подробную характеристику см. ниже, где этот продукт выделен при фракционировке на колонке реакционной смеси, полученной при действии этилмеркаптана на винилбутиловый эфир в присутствии кислорода воздуха). По свойствам напоминает 1-этокси-2-меркаптоэтилэтан.

1-Бутокси-2-меркаптоэтилэтан с сулемой дает жидкое комплексное соединение, причем реакция среды остается нейтральной. Окислением 21,5 г 1-бутокси-2-меркаптоэтилэтана в 25 мл ледяной уксусной кислоты 16,5 мл H_2O_2 (27,6%) получено 18,3 г соответствующего сульфоксида (выход 72,3%); т. кип. 112—112,5° при 15 мм; 117,2—117,4° при 3 мм; n_D^{20} 1,4664, d_4^{20} 0,9955; найдено MR 49,64; вычислено MR 49,38.

Найдено %: C 53,92; 53,98; H 10,23; 10,26; S 17,81; 17,69
$C_8H_{18}SO_2$. Вычислено %: C 53,89 H 10,17; S 17,99

в) Винилбутиловый эфир и β-бутоксиэтилмеркаптан

$$CH_2{=}CHOC_4H_9 + C_4H_9OCH_2CH_2SH \xrightarrow{O_2} (C_4H_9OCH_2CH_2)_2S$$

6 г свежеперегнанного β-бутоксиэтилмеркаптана с т. кип. 47—48° при 5 мм и n_D^{20} 1,4489 [4а] и 15 г винилбутилового эфира заморожены жидким азотом в ампуле с ка-

пиллярной перетяжкой. Ампула эвакуирована до остаточного давления 5—7 мм и отпаяна. Нагрев до 60—65° проводился с перерывами в течение 50 час. на протяжении 7 суток. После вскрытия ампулы непрореагировавшего меркаптана не обнаружено. После отгонки избыточного винилбутилового эфира (10 г) остаток полностью перегнался при 130—131° при 4,5 мм, имел n_D^{20} 1,4560 и весил 9,4 г (93,9% от теории). Не дает красной окраски с метилоранжем после добавки сулемы в этаноле. По свойствам соответствует подробно описанному нами ранее ββ'-дибутоксидиэтилсульфиду [4, а, б).

III. Присоединение меркаптанов к виниловым эфирам в присутствии атмосферного кислорода и продуктов окисления исходных веществ

а) Винилэтиловый эфир и этилмеркаптан

$$CH_2{=}CHOC_2H_5 + C_2H_5SH \rightarrow C_2H_5SCH_2CH_2OC_2H_5 \quad (I)$$

$$CH_2{=}CHOC_2H_5 + C_2H_5SH \rightarrow CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\ SC_5H_5\end{cases} \quad (II)$$

Навеска винилэтилового эфира смешивалась в колбочке с пришлифованной пробкой с навеской этилмеркаптана и оставлялась при комнатной температуре. Непрореагировавшие исходные вещества отгонялись в вакууме при 45—50 мм и улавливались в хорошо охлажденной ловушке. Остаток перегонялся из колбочки с елочным дефлегматором. Смесь изомерных этоксимеркаптоэтилэтанов анализировалась путем алкалиметрического титрования после добавки избытка сулемы в виде 20%-ного раствора в этаноле. В табл. 4 даны выходы, состав и константы сульфидных смесей, полученных в условиях различной очистки исходных веществ.

Результаты табл. 4 показывают, что свежеочищенные этилмеркаптан и винилэтиловый эфир реагируют в присутствии атмосферного кислорода при комнатной температуре значительно быстрее, чем в эвакуированном сосуде и с образованием почти исключительно «аномального продукта (опыт 12). Виниловый эфир, подвергнутый действию воздуха и содержащий перекиси, присоединяет меркаптан медленнее и с образованием более высокого выхода «нормального» продукта (опыты 13, 14, 16).

Таблица 4

Продукты присоединения этилмеркаптана к винилэтиловому эфиру в присутствии воздуха

№ опыта	Взято в реакцию в г		Очистка исходных веществ	Время реакции в сутках	Свойства продуктов реакции			Выход	Состав в %	
	меркаптана	эфира			т. кип. в °C	давление в мм рт. ст.	n_D^{20}	в %	(I)	(II)
12	6,0	15,0	а	7	82—84	47	1,4506	94,6	97,5	2,5
14	6,2	15,0	б	10	82—86	53	1,4502	89,5	90,5	9,5
11	6,2	15,0	в	7	77—84	48	1,4486	78,2	69,5	30,5
16	10,2	25,0	г	6	68—84	53	1,4465	13,3	34,5	65,5
13	5,6	15,0	г	12	75—86	53	1,4495	73,5	78,4	21,6

а) Винилэтиловый эфир пятикратно вымыт водой, высушен поташом и металлическим натрием. Перед самым опытом дважды перегнан с металлического натрия. Дает отрицательную реакцию с тиоцианатом на содержание перекисей. Этилмеркаптан высушен над Na_2SO_4 и дважды перегнан в токе азота перед самым опытом (т. кип. 35,5—36°).

б) Винилэтиловый эфир после промывки сохранялся в течение месяца над металлическим натрием. Перед опытом перегнан. Меркаптан очищен, как в опыте 12.

в) Винилэтиловый эфир очищен как в опыте 12. Этилмеркаптан после перегонки сохранялся в запаянной ампуле (в присутствии воздуха) в течение 6 мес. Перед опытом не перегонялся.

г) Винилэтиловый эфир, очищенный как в опыте 12, оставлен на воздухе в колбочке с притертой пробкой на две недели. Дает явственно перекисную реакцию. К нему добавлен меркаптан, очищенный, как в опыте 12.

К тому же результату приводит окисление меркаптана при его длительном хранении (опыт 11). Константы сульфидных смесей (точки кипения и коэффициенты преломления), как видно из табл. 4, соответствуют определенному титрованием их составу. Таким образом, продукты, образующиеся окислением на воздухе виниловых эфиров и меркаптанов, не катализируют, а тормозят реакцию присоединения против правила Марковникова.

б) Винилэтиловый эфир и α-этоксиэтилмеркаптан

$$CH_2{=}CHOC_2H_5 + CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\SH\end{cases} \rightarrow CH_3CH\begin{cases}OC_2H_5\\SCH_2CH_2OC_2H_5\end{cases}$$

К 8 г свежеперегнанного α-этоксиэтилмеркаптана с т. кип. 38—39° при 65 мм и n_D^{20} 1,4378 [8] добавлено 11 г свежеперегнанного винилэтилового эфира. Через неделю реакционная смесь разбавлена вдвое серным эфиром, промыта 5 раз 5%-водным KOH и водой, высушена и перегнана. После отгонки избыточного винилэтилового эфира получено 10,8 г (79,8% от теории) сульфида со свойствами уже ранее описанного нами α,β-диэтоксидиэтилсульфида [4а]; т. кип. 65—68° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4505. Титрованием щелочью после добавки избытка сулемы определено 97,7% содержания этого сульфида в указанной фракции. α-Этоксиэтилмеркаптан присоединяется к винилэтиловому эфиру на воздухе практически полностью против правила Марковникова.

в) Винилбутиловый эфир и этилмеркаптан

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + C_2H_5SH \rightarrow C_4H_9OCH_2CH_2SC_2H_5 \quad (I)$$

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + C_2H_5SH \rightarrow CH_3CH\begin{cases}OC_4H_9\\SC_2H_5\end{cases} \quad (II)$$

Винилбутиловый эфир присоединяет этилмеркаптан в присутствии воздуха значительно медленнее, чем винилэтиловый эфир, и реакция не может быть закончена без нагревания (см. табл. 5). Даже свежеперегнанные продукты реагируют с образованием больших количеств монотиоацеталя (II) — продукта присоединения в соответствии с правилом Марковникова.

Таблица 5

Реакция между винилбутиловым эфиром и этилмеркаптаном в присутствии воздуха

№ опыта	Взято в г		Общая продолжительность реакции в сутках	Продолжительность нагревания		Свойства продуктов реакции		Выход	Состав в %	
	меркаптана	эфира		в час.	в °C	т. кип. в °C	давление в мм рт. ст.	в %	(I)	(II)
9	6,2	20,0	20	—	Комн.	65—78	4	12,9	86,4	13,6
1	8,3	27,0	7	8	50	65—70	4	87	37,6	62,4
2	25,0	60,0	14	12	100	57—67	3	89,5	40,5	59,5

Опыт 2. 25 г свежеперегнанного этилмеркаптана смешано в колбочке с 60 г свежеперегнанного винилбутилового эфира, очищенного самым тщательным образом. Смесь нагрета в запаянной ампуле (в присутствии воздуха, без эвакуирования) в течение 12 час. на кипящей водяной бане. Через 2 недели избыточный винилбутиловый эфир и небольшое количество не вошедшего в реакцию этилмеркаптана отогнаны в вакууме. Остаток полностью перегнался при 57—67° (3 мм), весил 58,4 г (89,5% от теории) и содержал по титрованию 40,5% бутокси-1-меркаптоэтил-1-этана. При разгонке 55 г этой смеси на колонке в 20 теоретических тарелок в вакууме получено:

Фр. I (в охлажд. ловушке) 0,6 г; n_D^{20} 1,4439

Фр. II, т. кип. 56,1—56,2° при 4 мм, 17,3 г; n_D^{20} 1,4476

Фр. III, т. кип. 56,4—67,6° при 4 мм, 5,2 г; n_D^{20} 1,4473

Фр. IV, т. кип. 67,6—68,2° при 3,9 мм, 4,5 г; n_D^{20} 1,4519

Фр. V, т. кип. 67,8—68,2 при 3,5 мм, 25,1 г; n_D^{20} 1,4521

Фракция II представляет собой 1-бутокси-1-меркаптоэтилэтан * n_D^{20} 1,4476; d_4^{20} 0,8897; найдено *MR* 48,79; вычислено *MR* 48,76.

Найдено %; C 59,37; 59,29; H 11,04; 10,93 S 19,79; 19,70

$C_8H_{18}OS$. Вычислено %: C 59,29; H 11,18; S 19,76

Титрованием щелочью после добавки избытка сулемы определено содержание монотиоацеталя: 96,5%.

Фракция V представляет собой 1-бутокси-2-меркаптоэтилэтан, не дающий кислой реакции в присутствии избытка сулемы; n_D^{20} 1,4521; d_4^{20} 0,8981; найдено *MR* 48,76; вычислено *MR* 48,76.

Найдено %: C 59,63; 59,71; H 11,16; 11,20; S 19,82; 20,09

$C_8H_{18}OS$. Вычислено %: C 59,20; H 11,18; S 19,76

г) Винилбутиловый эфир и β-бутоксиэтилмеркаптан

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + C_4H_9OCH_2CH_2SH \begin{cases} \nearrow (C_4H_9OCH_2CH_2)_2S \\ \searrow CH_3CH\begin{smallmatrix} OC_4H_9 \\ SCH_2CH_2OC_4H_9 \end{smallmatrix} \end{cases}$$

0,8 г β-бутоксиэтилмеркаптана [4а] смешано в колбочке с притертой пробкой с 2 г винилбутилового эфира. Через 20 дней избыточный эфир отогнан, после чего получено 1,2 г (85,7% от теории) смеси сульфидов с т. кип. 118—124° при 3 мм; n_D^{20} 1,4552, т. е. с константами смеси α,β- и β,β′-дибутоксидиэтилсульфидов [4а]. По анализу титрованием после добавки избытка сулемы в этой смеси содержится 34,5% α, β-дибутоксидиэтилсульфида.

д) Винилбутиловый эфир и α-бутоксиэтилмеркаптан

$$CH_2{=}CHOC_4H_9 + CH_3CH\begin{smallmatrix} OC_4H_9 \\ SH \end{smallmatrix} \begin{cases} \rightarrow CH_3CH\begin{smallmatrix} OC_4H_9 \\ SCH_2CH_2OC_4H_9 \end{smallmatrix} \\ \rightarrow \begin{matrix} CH_3-CH-OC_4H_9 \\ \quad\quad >S \\ CH_3-CH-OC_4H_9 \end{matrix} \end{cases}$$

К 2 г α-бутоксиэтилмеркаптана с т. кип. 52—53° при 20 мм; n_D^{20} 1,4428 [8] добавлено 4 г винилбутилового эфира; через неделю продукты обработаны, как в предыдущем опыте. Получено 2,1 г (60% от теории) сульфидной смеси с т. кип. 102—106° при 3 мм и n_D^{20} 1,4530, дающей в присутствии сулемы кремовый осадок, что является качественной реакцией на одновременное присутствие α,β- и α,α′-диалкоксидиэтилсульфидов [4, а, б]. Титрованием щелочью после добавки избытка сулемы определено, что смесь содержит 90,4% α,β- и 9,6% α,α′-дибутоксидиэтилсульфида. В этом опыте наблюдено образование значительного количества (~1 г) смолистых продуктов, что снижает выход сульфидов.

е) Винилбутиловый эфир и тиоуксусная кислота

$$CH_2 = CHOC_4H_9 + CH_3COSH \rightarrow CH_3COSCH_2CH_2OC_4H_9$$

К 30 г винилбутилового эфира в колбочке с притертой пробкой добавлено 9,3 г свежеперегнанной тиоуксусной кислоты (т. кип. 87—90°). Замечено настолько сильное

---

* В литературе [10] для этого вещества указывается т. кип. 28—30° при 2,5 мм. Авторы едва ли имели в руках чистый продукт.

разогревание, что потребовалось охлаждение ледяной водой. Через 2 дня продукты реакции разогнаны в вакууме. После отгонки избыточного винилбутилового эфира получено:

Фр. I, т. кип. 60—92° при 9,5 мм, 1 г

Фр. II, т. кип. 92—98° при 9,5 мм, 19,5 г. n_D^{20} 1,4571

Выход фракции (II) — 90,7%.

Образуется, повидимому, только 1-бутокси-2-ацетилмеркаптоэтан, так как при перегонке на колонке в 20 теоретических тарелок не удалось выделить фракции, которая соответствовала бы по свойствам ранее синтезированному нами из α-бутоксимеркаптана 1-бутокси-1-ацетилмеркаптоэтану [8]. Этот последний имеет т. кип. 61,7—62,3° при 3 мм; n_D^{20} 1,4560 и d_4^{20} 0,9664 [8]. При перегонке же на колонке 23,1 г продукта присоединения (из двух аналогичных опытов) получено:

Фр. I, т. кип. 53,5—82,6° при 5,1 мм, 1,0 г; n_D^{20} 1,4420

Фр. II, т. кип. 82,6—84,0° при 5,1 мм; 5,0 г; n_D^{20} 1,4600

Фр. III, т. кип. 84,0—84,1° при 5,1 мм, 15,1 г; n_D^{20} 1,4605

Таким образом основное количество вещества перегоняется в узком интервале температур. Для фракции III определено: d_4^{20} 0,9805; найдено *MR* 49,28; вычислено *MR* 48,77.

Найдено %: C 54,43; 54,65; H 9,14; 9,15; S 17,95; 18,00

$C_8H_{16}O_2S$. Вычислено %: C 54,51; H 9,15; S 18,19

Тиоуксусная кислота энергично присоединяется к винилбутиловому эфиру с образованием только продуктов присоединения против правила Марковникова.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза из простых виниловых эфиров и меркаптанов двух рядов сульфидов: монотиоацеталей (1-алкокси-1-меркаптоалкилэтанов) и полных эфиров монотиоэтиленгликоля (1-алкокси-2-меркаптоалкилэтанов).
2. Показано, что некатализированная реакция присоединения меркаптанов к простым виниловым эфирам в соответствии с правилом Марковникова имеет очень малую скорость. Внесение катализатора, например следов сернистого газа, ускоряет эту реакцию и приводит к количественному синтезу монотиоацеталей.
3. Присоединение меркаптанов в направлении, противоположном правилу Марковникова, легко осуществить в запаянной и эвакуированной ампуле. Реакция сильно ускоряется температурой и, повидимому, катализируется следами растворенного кислорода.
4. В присутствии атмосферного кислорода присоединение меркаптанов к виниловым эфирам приводит к смесям «аномальных» и «нормальных» продуктов с преобладанием первых. Состав смеси зависит от природы взятого винилового эфира и меркаптана.
5. Продукты окисления на воздухе виниловых эфиров и меркаптанов не ускоряют реакцию аномального присоединения, но вызывают, наоборот, ее замедление, что противоречит некоторым утверждениям перекисной теории Караша.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, Сборник «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 36.

3. M-me Levas, C. r. 230, 1669 (1950).
4. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН: а № 4, 438 (1951); б № 5, 560 (1951); в № 3, 478 (1952).
5. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Усп. хим. 19, 545 (1950).
6. M. S. Kharash, A T. Read, a. F. R. Mayo, Chem. a. Ind. 57, 752 (1938).
7. H. Hoog a. E. Eichwald, Rec. trav. chim. 58, 485 (1939).
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 284 (1950).
9. J. W. Copenhaver, Англ. пат. 642253 [C. A. 45, 4746 (1951)].
10. F. Kipnis, H. Soloway a. J. Ornfelt, J. Am. Chem. Soc. 73, 1783 (1951).
11. W. M. Lee, Ам. пат. 2.020.421 [C. A. 30, 489 (1936)]; V. N. Ipatieff a. B. S. Friedman, J. Am. Chem. Soc. 60, 2731 (1938).
12. M. F. Gribbins, F. W. Miller a. D. K. O'Leary, Ам. пат. 2397960 (1946).
13. S. O. Johnes a. E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 60, 2452 (1938).
14. М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
15. G. Sachse, Ber. 54, 1854 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ и И. А. ЧЕКУЛАЕВА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 3. О ХАРАКТЕРЕ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

Настоящее сообщение относится к исследованию в области синтеза и превращений виниловых эфиров этаноламинов (β-аминоэтанолов) следующего строения:

$$CH_2=CH-OCH_2CH_2NH_2; \quad \text{(I)} \qquad CH_2=CH-OCH_2CH_2N\langle^{R}_{R} \quad \text{(II)}$$

$$(CH_2=CH-OCH_2CH_2)_2NH; \quad \text{(III)} \qquad (CH_2=CH-OCH_2CH_2)_3N \quad \text{(IV)}$$

В предыдущих работах [1,2] отмечалось, что виниловый эфир β-аминоэтанола (моноэтаноламина) (I) менее реакционноспособен, чем винилалкиловые эфиры. Это наглядно видно в ходе таких превращений, как гидролиз и взаимодействие со спиртами. Своеобразное поведение винилового эфира β-аминоэтанола объясняется наличием в его молекуле первичной аминогруппы в β-положении по отношению к кислороду. Взаимное влияние последних может приводить к образованию внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи по схеме:

$$CH_2=CH-\underset{\cdot\cdot\cdot H\cdot\cdot\cdot}{O}\!\!-\!CH_2-CH_2-NH \qquad CH_2=CH-OCH_2CH_2NH_2 \;\vdots\; H\!\!>\!\!NCH_2CH_2OCH=CH_2\ (H)$$

Наличие такого рода водородной связи затрудняет взаимодействие катализатора с атомом кислорода этого винилового эфира и, следовательно, ослабляет эффект активации этого соединения по оксониевому механизму [3].

При таком объяснении рассматриваемого явления характер поведения двойной связи в N-замещенных виниловых эфирах (II), у которых отсутствуют подвижные водородные атомы при азоте, должен приближаться в известной степени к характеру двойной связи винилалкиловых эфиров. Для подтверждения этого взгляда было проведено изучение свойств винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола (диэтилэтаноламина):

$$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCH=CH_2$$

В литературе приводится лишь температура кипения этого продукта [9]. Другие свойства и условия синтеза его не описаны.

Мы получали виниловый эфир β-(диэтиламино)-этанола винилированием соответствующего спирта по реакции, разработанной Фаворским и Шостаковским [4, 2]

$$ROH + HC \equiv CH \xrightarrow{\text{катализ}} CH_2 = CH - OR$$

Реакция протекает под влиянием калиевого алкоголята β-(диэтиламино)-этанола с выходом винилового эфира 85% от теории. Наличие растворителя (бензола) повышает выход указанного винилового эфира до 95—98%. Каталитическое винилирование β-(диэтиламино)-этанола в присутствии едкого кали практически не имеет места, что объясняется, повидимому, трудностью образования алкоголята β-(диэтиламино)-этанола в условиях винилирования.

Исходный β-(диэтиламино)-этанол получали из окиси этилена и диэтиламина [5, 6, 7]:

$$(C_2H_5)_2NH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH_2} \rightarrow (C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH.$$

Из химических првращений винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола были изучены гидролиз и присоединение спиртов, протекающие по следующим схемам:

$$1.\ CH_2 = CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + HOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$$

$$2.\ CH_2 = CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 + ROH \rightarrow CH_3CH\begin{cases} OR \\ OCH_2CH_2N(C_2H_5)(C_2H_3) \end{cases}$$

Оказалось, что в отличие от винилового эфира β-аминоэтанола, который трудно гидролизуется и не присоединяет спирты, виниловый эфир β-(диэтиламино)-этанола легко и полностью гидролизуется 2%-ной H_2SO_4 и способен образовывать ацетали.

Таким образом, на примере реакций гидролиза и присоединения спиртов к виниловому эфиру β-(диэтиламино)-этанола было показано, что действительно виниловые эфиры β-аминоэтанола, у которых при азоте нет подвижных водородных атомов, по своим свойствам приближаются к винилалкиловым эфирам. Однако наличие двух ониевых центров (O и N) сказывается и здесь. Синтез ацеталей при взаимодействии винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола со спиртами, например, протекал в более жестких условиях и с меньшим выходом (13% от теории), чем это наблюдалось для винилалкиловых эфиров [8].

Доказательством строения винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола, кроме гидролиза и синтеза ацеталя, служило также гидрирование. Последнее протекало при комнатной температуре над катализатором Ni-Ренея и приводило к образованию этилового эфира β-(диэтиламино)-этанола:

$$(C_2H_5)_2N - CH_2CH_2OC_2H_5.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез β-(диэтиламино)-этанола

В раствор 75 г диэтиламина (т. кип. 55—56°; n_D^{20} 1,3870) в 250 мл воды пропускалось при перемешивании в течение 4—5 час. 60—70 г окиси этилена. Наблюдалось саморазогревание. Температура реакции поддержи-

валась 5—10° охлаждением реакционной массы ледяной водой. Полученный продукт высаливался едким кали, отделялся от воды и нейтрализовался током углекислоты. Выпавший осадок отфильтровывался и фильтрат перегонялся. Получено 60 г (50% от теории) β-(диэтиламино)-этанола $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2OH$ в виде бесцветной жидкости с резким запахом со следующими константами: т. кип. 159—161°; n_D^{20} 1,4412; d_4^{20} 0,8838; найдено *MR* 35,03; вычислено для $C_6H_{15}ON$ *MR* 35,37. Литературные данные: т. кип. 160° при 741 мм; d^{25} 0,8800; n_D^{25} 1,4389 [6]; т. кип. 163° при 760 мм; d_{25}^{25} 0,8601; n_D^{25} 1,4400 [7].

Винилирование β-(диэтиламино)-этанола

Винилирование проводилось во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали. В автоклав загружались β-(диэтиламино)-этанол (т. кип. 159—161°; n_D^{20} 1,4412), катализатор в количестве 10% на исходный β-аминоэтанол и двукратное количество растворителя (бензола), затем вводился ацетилен до давления 15 атм и нагревался автоклав. В качестве катализатора применялись едкое кали или калиевый алкоголят β-(диэтиламино)-этанола. Алкоголят готовился в круглодонной колбе с мешалкой прибавлением металлического калия к β-(диэтиламино)-этанолу, взятому в избытке, и в виде раствора загружался в автоклав. Температура реакции винилирования поддерживалась 140—150°. Винилирование проводилось до поглощения теоретически рассчитанного количества ацетилена. Избыток ацетилена вызывал осмоление. Результаты винилирования приведены в таблице.

Таблица

№ опыта	Катализатор	Растворитель	Выход сырого винилового эфира в % от теории	Количество смолы в % на исходный β-аминоэтанол
1	Алкоголят калия	Бензол	95—98	3—5
2	Алкоголят калия	Без растворителя	83—85	12—15
3	Едкое кали	Бензол	0 0	15—20

Продукт реакции представлял собой подвижную жидкость желто-красного цвета. Последняя подвергалась фракционированию вначале в вакууме, а затем при атмосферном давлении. При этом собиралась фракция с т. кип. 154—158° при 760 мм; с целью очистки продукта реакции от следов исходного спирта он обрабатывался металлическим натрием на холоду и вновь перегонялся. Выход чистого продукта при винилировании в среде бензола в присутствии калиевого алкоголята β-аминоэтанола составлял 93—95%. По данным анализа он отвечал виниловому эфиру β-(диэтиламино)-этанола $(C_2H_5)_2N-CH_2CH_2OHC=CH_2$; т. кип. 155—157°; n_D^{20} 1,4328; d_4^{20} 0,8396; найдено *MR* 44,31; вычислено для $C_8H_{17}ON$ *MR* 44,26. Литературные данные: т. кип. 51—55° при 15 мм [9].

Найдено %: C 67,27; 67,21; H 12,02; 12,24; N 9,90; 10,14
$C_8H_{17}ON$. Вычислено %: C 67,10; H 11,96; N 9,78

Виниловый эфир β-(диэтиламино)-этанола представлял собой бесцветную подвижную жидкость со слабым запахом, растворимую в бензоле

и эфире; он гидролизовался 2%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре и образующийся при этом ацетальдегид определялся количественно бисульфитным методом [10]

Найдено %: эфира 100,2; 98,5

Гидрирование винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола

Во вращающийся автоклав объемом 150 мл загружались 13 г винилового эфира (т. кип. 155—157°; n_D^{20} 1,4328) и 0,6 г Ni-Ренея, затем давался водород до давления 50 атм. Гидрирование проводилось при комнатной температуре. Через 12 час. поглотилось теоретически вычисленное количество водорода. Продукт реакции отфильтровывался от катализатора и перегонялся при атмосферном давлении. Собиралась фракция с т. кип. 151—155°; из нее после обработки металлическим натрием на холоду было получено 9,1 г (70% от теории) продукта со следующими константами: т. кип. 154,5°; n_D^{20} 1,4176; d_4^{20} 0,8145; найдено MR 44,88; вычислено для $C_8H_{19}ON$ MR 44,73.

Найдено %: C 66,27; 65,90; H 13,42, 13,07; N 9,26; 9,50
$C_8H_{19}ON$. Вычислено %: C 66,17; H 13,19; N 9,64

По данным анализа этот продукт отвечал этиловому эфиру β-(диэтиламино)-этанола: $(C_2H_5)_2N—CH_2CH_2OC_2H_5$

Литературные данные: т. кип. 63—64° при 25 мм; n_D^{20} 1,4179 [11].

Синтез ацеталей на основе винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола

1. Бутил-β-(диэтиламино)-этилацеталь $CH_3CH(OC_4H_9)(OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2)$

а) Синтез ацеталя взаимодействием винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола и бутанола в присутствии концентрированной соляной кислоты. В круглодонную колбу с мешалкой и термометром загружались 13 г (0,09 г-мол.) винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола (т. кип. 155—157°; n_D^{20} 1,4328) и 6,7 г (0,09 г-мол.) бутилового спирта (т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,3990). При перемешивании добавлялись 3—4 капли концентрированной соляной кислоты. При этом наблюдалось повышение температуры с 24 до 26°. Затем в течение 3 час. реакционная масса нагревалась при 50°. При этом она сильно потемнела. На следующий день продукт реакции нейтрализовался углекислым магнием, осадок отфильтровывался и фильтрат в количестве 19,1 г перегонялся вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме. Собирались следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 100—125°;	n_D^{18}	1,4087;	3,0 г
Фр. II, т. кип. 125—145°;	n_D^{18}	1,4160;	4,8 г
Фр. III, т. кип. 145—160°;	n_D^{18}	1,4322;	7,1 г
Фр. IV, т. кип. 60—90°/3,5 мм;	n_D^{20}	1,4129;	0,2 г
Фр. V, т. кип. 90—100°/3,5 мм;	n_D^{18}	1,4292;	2,7 г
Фр. VI, т. кип. 100—110°/3,5 мм;	n_D^{18}	1,4363;	0,4 г
Фр. VII, смола			0,9 г
			191 г

Из фракции V после обработки металлическим натрием на холоду было выделено 2,6 г (13,7% от теории) искомого ацеталя в виде бесцветной жидкости со следующими константами: т. кип. 90—92° при 4,5 мм; n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 0,8670; найдено *MR* 64,42; вычислено для $C_{12}H_{27}O_2N$ *MR* 64,84.

Найдено %: C 66,46; 66,39; H 12,50; 12,42; N 6,45; 6,31

$C_{12}H_{27}O_2N$. Вычислено %: C 66,31; H 12,53; N 6,44

Ацеталь гидролизовался 2%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре и выделившийся ацетальдегид определялся количественно бисульфитным методом:

Найдено %: ацеталя 100,6; 97,2

Фракции I, II и III представляли собой смесь бутилового спирта и винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола; из них после удаления спирта металлическим натрием и перегонки было выделено 9 г винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола; т. кип. 155—157°; n_D^{20} 1,4328.

б) Синтез ацеталя из винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола и бутанола при нагревании в отсутствие катализатора. 2,3 г (0,016 г-мол.) винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола (т. кип. 155—157°; n_D^{20} 1,4328) и 1,2 г (0,016 г-мол.) бутилового спирта (т. кип. 116—117°; n_D^{20} 1,3990) нагревались в ампуле при 230—250° в течение 15 час. Продукты пожелтели. Содержимое ампулы перегонялось вначале в вакууме, затем при атмосферном давлении. Собирались следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 115—117°;	n_D^{20}	1,3995;	0,4 г
Фр. II, т. кип. 117—150°;	n_D^{20}	1,4180;	1,2 г
Фр. III, т. кип. 150—156°;	n_D^{20}	1,4324;	1,0 г
Фр. IV, т. кип. 60—85°/3 мм;	n_D^{20}	1,4130;	0,1 г
Фр. V, т. кип. 85—90°/3 мм;	n_D^{20}	1,4280:	0,5 г
Фр. VI, смола			0,3 г
			3,5 г

Из фракции V при повторной перегонке было получено 0,45 г (13% от теории) искомого ацеталя; т. кип. 90—92° при 4,5 мм; n_D^{20} 1,4275 (см. предыдущий синтез); фракция I представляла собой бутиловый спирт. Фракции II и III обрабатывались металлическим натрием и перегонялись; из них было выделено 1,8 г винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола, т. кип. 155—157°; n_D^{20} 1,4328.

2. Ди-β-(диэтиламино)-этилацеталь $CH_3CH\langle \begin{matrix} OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \\ OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$

Ацеталь получался нагреванием 15,1 г (0,105 г-мол.) винилового эфира β-(диэтиламино)-этанола (т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,4328) и 12,2 г (0,105 г-мол.) β-(диэтиламино)-этанола (т. кип. 159—161°; n_D^{20} 1,4412) в присутствии концентрированной соляной кислоты. Температура реакции в течение 4 час. поддерживалась 100—105°. Продукты реакции обра-

батывались аналогично предыдущему опыту. При разгонке 24 г реакционной массы были выделены:

Фр. I, т. кип. 155—160°; n_D^{19} 1,4382; 22,4 г

Фр. II, т. кип. 115—116° при 4,5 мм; n_D^{19} 1,4440; 1,5 г (6,2% от теории)

Фр. III, смола 0,1 г

24,0 г

Фракция II представляла собой жидкость светложелтого цвета, которая по данным анализа отвечала искомому ацеталю: т. кип. 115—116° при 4,5 мм; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,8886; найдено MR 77,83; вычислено для $C_{14}H_{32}O_2N_2$ MR 78,01.

Найдено %: C 64,89; 64,73; H 12,80; 12,50; N 11,22
$C_{14}H_{32}O_2N_2$. Вычислено %: C 64,57; H 12,40 N 10,76

Фракция I представляла собой смесь исходных β-(диэтиламино)-этанола и его винилового эфира.

ВЫВОДЫ

1. Найдены условия винилирования β-(диэтиламино)-этанола, позволяющие получать виниловый эфир с выходом 93—95% от теории.
2. Получены и охарактеризованы виниловый и этиловый эфиры β-(диэтиламино)-этанола.
3. Показано, что виниловый эфир β-(диэтиламино)-этанола склонен к более легкому гидролизу и к образованию ацеталей, в отличие от винилового эфира β-аминоэтанола.
4. Синтезированы бутил-β-(диэтиламино)-этилацеталь и ди-β-(диэтиламино)-этилацеталь.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
12. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 328 (1951).
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 172 (1952).
3. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ 13, 674 (1943); 14, 102 (1944); 16, 1143 (1946).
4. Е. А. Фаворский, М. Ф. Шостаковский, авт. свид. № 59308 (1941); ЖОХ 13, 1 (1943).
5. А. Г. Лейбуш и Е. Д. Шорина, ЖПХ, 1—2, 69 (1947).
6. A. J. W. Headlee, A. R. Collett, C. L. Lazzell, J. Am. Chem. Soc. 55, 1066 (1933); C. A. 27, 1861 (1933).
7. W. H. Horbe, R. L. Shriner, J. Am. Chem. Soc. 54, 2925 (1932); C. A. 26, 4303 (1932).
8. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ 16, 937 (1946); 18, 451 (1948).
9. J. W. Copenhaver a. M. H. Bigelow, Acetylene and carbon monoxide chemistry, 1949, стр. 89.
10. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
11. N. J. Leonard, F. M. Kraft, V. Wolfman, J. Am. Chem. Soc. 70, 867 (1948); C. A. 42, 3324 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. И. ИВАНОВ, Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и З. И. КУЗНЕЦОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

СООБЩЕНИЕ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЕЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Перекись водорода относится к окислителям, получившим практическое применение для отбелки целлюлозной массы и волокна. Там, где требуется получить большую белизну в сочетании с хорошим качеством волокна, перекисная отбелка дает наилучшие результаты. В наших работах комбинация гипохлоритной и перекисной отбелок дала возможность получить высококачественную продукцию из трудно белимых древесных сульфатных целлюлоз. Поэтому представляет как научный, так и практический интерес детально выяснить химические процессы, протекающие при действии перекиси на целлюлозу.

Перекись водорода не относится к специфическим окислителям и при достаточно жестких условиях окисления может привести к расщеплению углерод-углеродной связи и полному распаду молекулы в целом. Соли закисного железа катализируют реакцию окисления. Механизм действия перекиси водорода полностью еще не выяснен. Наибольшим признанием пользуется теория, согласно которой окисление органических веществ перекисью водорода в кислой среде инициируется реакцией между ионом Fe^{++} и H_2O_2 с образованием свободного гидроксильного радикала [1]:

$$Fe^{++} + H_2O_2 = Fe^{+++} + OH^{\cdot} + OH^{-}. \tag{1}$$

Далее реакция развивается по цепному механизму:

$$CH_3CH_2OH + OH^{\cdot} = CH_3\dot{C}HOH + H_2O; \tag{2}$$

$$CH_3\dot{C}HOH + Fe^{+++} = CH_3CHO + Fe^{++} + H^{+}. \tag{3}$$

По другому варианту окисление органического радикала может происходить за счет H_2O_2 или $OH^{\cdot}$

$$CH_3CHOH + H_2O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)_2 + HO^{\cdot} \rightarrow CH_3CHO + H_2O + OH.$$

В нейтральной среде перекись водорода обладает наименьшей окисляющей способностью. Например, одноатомные первичные спирты не реагируют с ней в этих условиях. В щелочной среде перекисью водорода окисляются такие соединения, которые почти не подвергаются ее действию в кислой среде, как бензоилмуравьиная кислота — $C_6H_5COCOOH$. Механизм реакции в щелочной среде еще мало исследован. Радикальный механизм в этом случае оспаривается и выдвигается гипотеза об анионе HO_2^- в качестве активного агента окисления [2]. Для окисления дикетона предложена следующая схема реакции:

$$RCOCOR + HO_2^- \rightarrow R-\overset{O^-}{\underset{O}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}\,\vdots\,\overset{O}{\underset{OH}{\overset{\|}{C}}}-R$$

$$\downarrow$$

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O^- \\ \searrow O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}O \nwarrow \\ OH \swarrow\end{matrix}C-R$$

Из многочисленных экспериментальных работ по окислению органических соединений перекисью водорода можно вывести следующие заключения о характере действия этого окислителя на различные функциональные группы. В кислой среде в присутствии Fe^{++} перекись водорода окисляет первичную OH-группу в одноатомных спиртах до альдегидной и далее до карбоксильной [3]. В 0,2 N H_2SO_4 при 0° при одномолекулярной концентрации этанола и H_2O_2 на окисление до ацетальдегида было израсходовано 41% наличной перекиси и столько же пошло на окисление до уксусной кислоты [4].

При окислении многоатомных спиртов в первую очередь окисляется также первичная OH-группа: из глицерина образуется глицериновый альдегид [5]. Но появление альдегидной группы нарушает устойчивость соседней с ней вторичной OH-группы, которая окисляется в свою очередь. Таким образом, из трех разных функциональных групп глицеринового альдегида наименее устойчивой к окислению в этих условиях оказывается вторичная спиртовая. Образовавшийся оксипировиноградный альдегид окисляется затем до кислоты, декарбоксилируется и распадается на более мелкие молекулы.

Изолированная кетонная группа или отдельная двойная C—C-связь обычно не разрушается перекисью водорода. При сопряжении кетонной группы с двойной C = C- или C = O-связью окисление в щелочной среде быстро доводит до расщепления углеродной цепи [6]. Поэтому α-дикетоны, α-кетоальдегиды и α-кетокарбоновые кислоты быстро распадаются в присутствии перекиси.

Согласно Уотерсу [1], при окислении α-гликолей, наряду с основной реакцией образования дикетонов, идет и другая реакция расщепления углеродной цепи свободными радикалами OH с образованием альдегидов. Так, из 2,3-бутиленгликоля получается диацетил и в небольшом количестве уксусный альдегид.

При окислении многофункциональных систем углеводов, полиоксикислот, ход реакции усложняется. Первой стадией окисления гексоз в кислой среде является глюкозон; из оксикислот возникают обычно 2 кетокислоты. Следовательно, здесь, как и в глицериновом альдегиде, соседство с карбонильной или карбоксильной группами активирует вторичный гидроксил.

Дальнейшие стадии окисления глюкозона (I) установить затруднительно. Кюхлин [7] допускает, в зависимости от концентрации перекиси, окисление как альдегидной, так и вторичной гидроксильной группы:

$$\underset{(I)}{CH_2OH\,(CHOH)_3\,COCOH} \begin{matrix} \nearrow \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-(CHOH)_3-COCOOH \quad (II) \\ \searrow \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-(CHOH)_2-COCOCOH \quad (III) \end{matrix}$$

Кетоглюконовая кислота (II) была выделена им, а соединение (III) выдвигается им в качестве промежуточного на основании найденных продуктов распада. Таким образом, преобладающее окисление вторичного гидроксила или альдегидной группы в глюкозоне зависит от конкретных условий реакции.

Известная разница в направленности окислительной реакции в присутствии железа и без него следует из упомянутой работы Кюхлина [7] и Джоллеса [8] по окислению глюкозы. Джоллес при окислении с H_2O_2 в слабо кислой среде в отсутствие железа получил из глюкозы глюкуроновую кислоту. Окислилась первичная ОН-группа до СООН, а альдегидная осталась неизмененной. Кюхлин, действуя H_2O_2 в присутствии иона железа, в первой стадии реакции получал глюкозон, т. е. окислялась вторичная ОН-группа. Однако у обоих авторов отсутствуют указания на количество выделенных соединений и на наличие других продуктов окисления.

В элементарном звене целлюлозы содержатся первичные и вторичные спиртовые группы, глюкозидные (ацетальные) связи и конечные альдегидные группы. Так как окисление целлюлозы перекисью происходит в гетерогенной среде, то факторами, направляющими ход реакции, являются не только химическое строение молекулы, но и пространственная конфигурация макромолекул в целом и их взаимное расположение, определяющее доступность отдельных участков цепи для проникновения окислителя. Поэтому одна аналогия с простейшими углеводами недостаточна для выяснения окислительного распада целлюлозы под влиянием перекиси.

Имеющиеся литературные данные по этому вопросу довольно скудны. Общепринято считать, что перекись водорода действует на целлюлозу только в сильно щелочных средах (8% NaOH) [9]. При этом происходит снижение вязкости медно-аммиачных растворов окисляемой целлюлозы. Были проведены определения карбоксильных групп в оксицеллюлозах перекисного окисления в щелочной среде [10]. После 5-часового окисления при 80° 0,7%-ной H_2O_2 оксицеллюлозы содержали 0,06—0,08% СООН-групп.

В недавно опубликованном исследовании окисления целлюлозы перекисью водорода в щелочной среде из продуктов распада была выделена эритроновая кислота наряду с другими продуктами еще более глубокого расщепления [11]. Имеется также ряд патентов и статей с изложением методов отбелки целлюлоз и древесной массы перекисями [12]; вопросы химических изменений во время окисления в этих статьях по существу не затронуты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы изучили количественные изменения функциональных групп в хлопковой целлюлозе параллельно с изменением вязкости ее медно-аммиачных растворов при окислении перекисью водорода в разных условиях. Методика исследований была такая же, как и в нашей предыдущей работе по окислению целлюлозы гипохлоритом натрия. Для опытов была взята хлопковая целлюлоза, освобожденная от примесей путем обычной щелочной обработки и экстракции дихлорэтаном. После окисления (условия окисления даны в табл. 1), обеззоливания в 0,5%-ной уксусной кислоте, отмывания кислоты и сушки при комнатной температуре в оксицеллюлозах определялись содержания следующих функциональных групп:

1) Общих карбоксильных групп по кальцийацетатному методу [13].

2) Уроновых карбоксильных групп по микроварианту метода декарбоксилирования с 12%-ной HCl [14].

3) Альдегидных групп иодометрически (боратный буфер, pH 9,5; 2 часа при 25°; титрование 0,01 *N* $Na_2S_2O_3$ [15].

4) Общих карбонильных групп конденсацией с хлоргидратом гидроксиламина и титрованием освободившейся HCl (3 часа при 20—25°, pH 5—6; титрование 0,1 *N* HCl до pH 3,5 по бромфенол-синему) [16].

5) Азота, после конденсации с гидроксиламином, по Кьельдалю. Найденное количество азота в среднем колебалось ~60—80% от вычисленного, исходя из содержания

Таблица 1

Сводная таблица анализов оксицеллюлоз, окисленных H_2O_2 *

Все данные в эквивалентах на 100 глюкозных остатков

№ опыта	Условия окисления	Реакционная среда	Выход в %	Коэфф. полимеризации	Зольность в %	Содержание COOH-групп: всего	Содержание COOH-групп: уроновых	Содержание COOH-групп: неуроновых	Содержание групп: карбонильных	Содержание групп: альдегидных	Содержание групп: кетонных	Примечание
1	5 час., 40°	pH 4,6	—	244	0,04	0,72	0,53	0,19	1,43	0,61	0,76	Хлопок
2	5 час., 40°	Сл. кисл.	97,8	220	0,11	1,15	1,01	0,14	2,03	1,39	0,64	Сульфитная целлюлоза
3	5 час., 40°	»	—	—	—	0,97	0,89	0,08	1,99	—	—	» »
4	5 час., 40°	pH 7	100	1800	0,09	0,13	0,22		0,66	—	—	Хлопок
5	19 час., 40° + 119 час. 25°	То же	97,7	680	0,08	0,19	0,46		1,19	0,43	0,76	
6	15 час., 40° + 81 час. 18°	»	99,7	390	0,08	0,29	0,85		0,98	0,18	0,80	Целлюлоза, окисленная 18% H_2O_2
7	22 час., 40° + 98 час. 18°	»	98,5	265	0,07	0,47	0,72		1,29	0,64	0,65	То же, 14% H_2O_2
9	48 час., 18° 2% NaOH	Щелочная	95,6	265	0,09	0,76	0,37	0,39	0,87	0,57	0,30	Хлопок
10	5 час., 40° 8% NaOH	»	85,5	175	0,08	0,81	0,58	0,23	1,05	0,52	0,53	»
11	5 час., 40° 2% NaOH	»	93,9	244	0,12	0,89	0,29	0,60	1,10	0,32	0,78	»
12	5 час., 40° 2% NaOH	»	95,7	-	0,08	0,86	0,22	0,64	0,68	0,53	0,15	»
13	111 час., 40° + 425 час. 18°; 0,2% NaOH	»	95	162	0,06	1,12	0,64	0,48	0,95	0,61	0,34	»
	Хлопок неокисленный			3500	0,19	0,14	0,30	.	0,50	0,30	0,20	
	Сульфитная целлюлоза неокисленная			800	0,20	0,32	0,76		-	-	-	

* Концентрация H_2O_2 всюду, кроме опытов 6 и 7, 5%, жидкостный модуль — 1 : 40, добавлено $FeSO_4$, в опытах 1—3 добавлен ацетатный буфер, в опытах 4—8 — боратный буфер pH 6,8.

карбонильных групп, определенных методом титрования. Причина такого расхождения не вполне ясна и изучается нами.

6) Кетонных групп по разности содержания карбонильных групп по азоту и альдегидных групп.

7) Коэффициента полимеризации; определен по вязкости медно-аммиачных растворов по формуле $P = \frac{\eta}{d \cdot c \cdot K_m}$, где η — удельная вязкость, равная $\frac{\eta_1 - \eta_0}{\eta_0}$ а K — принята $5 \cdot 10^{-4}$; c — концентрация целлюлозы в г/л.

Окисление целлюлозы проводилось в большинстве опытов в присутствии катализатора (0,01—0,1% $FeSO_4$ от целлюлозы). В условиях отбелки на практике всегда присутствуют следы железа, т. е. реакция должна проходить по механизму каталитического окисления. Приводим сводную таблицу основных аналитических результатов (табл. 1).

В качестве общей характеристики целлюлоз перекисного окисления можно отметить, что даже в очень резких условиях окисления с 5%-ной H_2O_2 при 40° в 10%-ном NaOH в течение более 10 час. или 2 час. при 90° количество окисленных групп остается очень низким. Максимальное количество карбоксильных групп в наших опытах равнялось 0,34%, или 1,19 эквивалентов на 100 глюкозных остатков. При окислении щелочным раствором гипохлорита можно получить оксицеллюлозы с содержанием в 1% COOH, т. е. более 4 эквивалентов на 100 глюкозных остатков.

При определении общего количества COOH-групп по кальцийацетатному методу и отдельно уроновых карбоксилов путем декарбоксилирования с 12%-ной HCl повторилось то же явление, которое было установлено нами при окислении гипохлоритом, а именно при окислении в нейтральной среде количество уроновых карбоксилов было выше общего содержания их в препаратах. Разница против гипохлоритного окисления состояла в этом случае в том, что там это несоответствие распространялось на окисление в кислой и нейтральной средах, а здесь только на растворы, близкие к нейтральной зоне. В кислой среде отмечался уже некоторый перевес общего содержания COOH-групп над уроновыми.

Причины этого явления были изучены нами на оксициллюлозах гипохлоритного окисления [17], и можно предполагать, что они же вызывают преувеличение анализов уроновых карбоксилов при окислении перекисью. Эти причины: а) наличие карбонатных групп в составе оксицеллюлоз, окисленных в кислой и нейтральной средах, и б) лактонные (эфирные?) связи уроновых карбоксилов с находящимися поблизости гидроксилами:

а) карбонатная связь

б) лактонная связь

Те и другие являются блокированными кислотными группами и не взаимодействуют с ацетатом кальция. При нагревании с 12%-ной HCl те и другие выделяют CO_2, который и вызывает преувеличение определений свободных уроновых COOH.

Как следует из анализов табл. 1, во всех препаратах оксицеллюлоз содержатся альдегидные группы. Из того факта, что уроновые карбоксилы после дополнительного окисления альдегидных групп гипоиодитом в большинстве случаев имеют тенденцию к возрастанию (табл. 2), следует, что часть альдегидных групп находится у 6-го углеродного атома глюкозных остатков. Преобладающее количество альдегидных групп переходит при окислении в неуроновые карбоксилы. Исходя из коэффициента полимеризации, можно с известной оговоркой о приближенности такого метода вычисления рассчитать количество альдегидных групп, приходящихся на одну среднюю цепь макромолекулы оксицеллюлозы. Так как за вычетом альдегидных групп у C_6 остается альдегидов больше, чем может в среднем разместиться на концах целлюлозных цепей (кроме щелочного окисления), то следует полагать, что имеются также альдегиды, образовавшиеся при окислении с разрывом піранового кольца, что нами подтверждено опытами на метилглюкозиде.

Таблица 2

Распределение альдегидных групп в оксицеллюлозах, окисленных H_2O_2

№ опыта	Условия окисления в 5%-ной H_2O_2	Коэфф. полимеризации	Содержание на 100 глюк. остатков			На одну цепь		
			CHO	COOH уроновых: до окисл. NaJO	COOH уроновых: после окисления	CHO всего	CHO у C_6	CHO прочих
15	71 час, 62°, pH 4,6	250	0,83	0,47	0,64	2,1	0,43	1,67
1	5 час., 40°, pH 4,6	244	0,67	0,58	0,63	1,5	0,03	1,47
5	19 час., 40°; 119 час., 25° } pH 7	680	0,43	0,46	0,47	2,9	0,07	2,87
8	52 час., 40°; 230 час., 18° } pH 7	340	0,58	0,47	0,50	1,97	0,10	1,87
9	48 час., 18°, 2% NaOH	265	0,57	0,37	0,32	1,5	0	1,50
10	5 час., 40°, 8%NaOH	175	0,52	0,58	0,57	0,9	0	0,9
11	5 час., 40°, 2% NaOH	244	0,32	0,29	0,41	0,8	0,29	0,51
14	11 час., 40°; 60 час., 18° } 10% NaOH	162	0,45	0,36	0,58	0,7	0,36	0,34

Приведенные в табл. 2 цифры, однако, не имеют абсолютного значения, так как при окислении гипоиодитом натрия происходят потери карбоксильных групп за счет некоторого растворения низкомолекулярных фракций препаратов.

При действии перекиси водорода на целлюлозу образуются кетонные группы*. Они возникают в самом начале окисления; дальше содержание их слегка возрастает в кислой и нейтральных средах и мало изменяется в щелочной.

Таблица 3

Содержание кетонных групп при окислении целлюлозы

(в эквивалентах на 100 глюкозных остатков)

№ опыта	Условия окисления	Содержание			CO/COOH
		COOH общее	CHO	кетонные группы	
	Исходный хлопок	0,14	0,40	0,15	1
16	Окисление в кислой среде	0,22	0,83	0,35	1,6
1	» » » »	0,72	0,67	0,76	1,0
2	» » » »	1,15	1,13	0,90	0,8
5	Окисление в нейтральной среде	0,19	0,43	0,76	4,0
6	» » » »	0,29	0,18	0,80	2,8
7	» » » »	0,47	0,64	0,65	1,4
8	» » » »	0,52	0,58	0,82	1,6
9	Окисления в щелочной среде	0,76	0,57	0,30	0,34
10	» » » »	0,81	0,52	0,53	0,65
12	» » » »	0,86	0,53	0,15	0,17
13	» » » »	1,13	0,61	0,34	0,35
14	» » » »	1,19	0,45	0,10	0,08

---

* Кроме карбонильных групп с гидроксиламином могут реагировать и лактонные группы, находящиеся в оксицеллюлозах. Поэтому данные для кетонов могут быть несколько преувеличены.

Из табл. 3 видно, что в окисленной в нейтральной среде целлюлозе кетонные группы преобладают над карбоксильными; относительно меньше их в кислой среде, а в щелочной они исчезают особенно быстро. В связи с этим количество неуроновых карбоксилов растет всего интенсивнее при окислении в щелочной среде. Судя по положительной качественной реакции на эндиольную группу с фосфорно-мышьяково-вольфрамовым реактивом часть присутствующих кетонов принадлежит к оксикетонным группам, способным изомеризоваться в эндиольные в сильно щелочной среде.

Скорость окисления целлюлозы перекисью водорода зависит от pH среды. Это показано в табл. 4 и 5. Окисление идет энергично в сильно щелочной и слабо кислой средах и лишь очень медленно в нейтральной.

Таблица 4

Влияние pH среды на скорость окисления целлюлозы H_2O_2

pH при окислении	Связано атомов кислорода на 100 глюкозных остатков	Степень полимеризации	Выход оксицеллюлозы в %	Содержание на 100 глюкозных остатков	
				COOH-групп	CHO + + CO-групп
4,6	3,23	244	—	0,72	1,43
7,0	1,09	1800	100	0,13	0,66
12	3,15	244	93,9	0,89	1,10

Условия опыта: 5%-ная H_2O_2, жидкостный модуль 1:40, добавка $FeSP_4$ и буфере; 5 час. нагревании при 42°.

Таблица 5

Влияние продолжительности окисления на количество окисленных функциональных групп в оксицеллюлозе

(в эквивалентах на 100 глюкозных остатков)

Условия окисления	Содержание				Степень полимеризации
	COOH общие	COOH уроновые	альдегидная группа	кетонная группа	
Нейтральная среда; 40°					
5 час.	0,13	0,22	—	—	1800
19 час.	0,19	0,46	0,43	0,76	680
51 час.	0,52	0,47	0,58	0,82	340
Сильно щелочная среда; 40°					
5 час.	0,81	0,58	0,53	0,53	175
11 час.	1,19	0,35	0,45	0,10	162

По мере углубления окисления наиболее окисленные звенья разрушаются и переходят в раствор. Это видно из сопоставления содержания функциональных групп в нерастворимой в воде оксицеллюлозе и в той ее растворимой фракции, которая была выделена из раствора после его осторожного подкисления.

Характерно более высокое содержание всех типов функциональных групп в растворимых фракциях оксицеллюлоз по сравнению с нерастворимой их частью. Поэтому химический состав получаемых после окисления целлюлоз очень часто не отражает масштабов происшедших окислительных реакций.

Добавка катализатора резко ускоряет процесс окисления. Как видно из табл. 7, в последнем опыте, где было добавлено $FeSO_4$, окисление прошло значительно глубже, чем в первых двух, несмотря на меньшую продолжительность опыта и более низкую температуру.

Катализатор в щелочной среде ускоряет больше всего окисление вторичных OH-групп с разрывом пиранового кольца и с образованием неуроновых карбоксилов. Этот вывод полностью совпадает с результатами наших исследований окисления метилглюкозида.

Таблица 6

Содержание отдельных функциональных групп в оксицеллюлозах и в растворимой в щелочах фракции, перешедшей в раствор во время окисления

(в эквивалентах на 100 глюкозных остатков)

Содержание	Нераствор. фракция	Раствор. фракция	Примечание
СООН, общие	0,19	4,14	Окисление 5 час., 40° в 8%-ном NaOH
СООН, уроновые	0,58	1,8	Окисление 11 час., 40° в 10%-ном NaOH
Альдегидная группа	0,48	27,9	Окисление 2 час., 90° в 0,5%-ном NaOH

Таким образом, при окислении целлюлозы H_2O_2 происходит окисление тех же функциональных групп, как и у простейших сахаров. В первую очередь окисляются первичные гидроксильные группы у C_6 до альдегидных и вторичные ОН-группы у C_2 и C_3 —до кетонных. Из теоретических соображений гидроксилы у C_2 и C_3 неравноценны и легче должен окисляться гидроксил у C_2. Этот вывод соответствует экспериментальным результатам, полученным при окислении глюкозы [3]. Образование кетонов указывает на то, что окисление вторичных гидроксилов идет на первых стадиях без разрыва пиранового кольца.

Таблица 7

Влияние катализатора ($FeSO_4$) на окисление целлюлозы H_2O_2 в щелочной среде ($pH > 11$)

Условия опыта	Содержание СООН-групп на 100 глюкозн. остатков			Коэфф. полимеризации	Выход в %
	общих	уроновых	неуроновых		
2,5% H_2O_2, 60°, 10 час., без $FeSO_4$	0,18	0,29		408	—
5% H_2O_2, 60°, 30 час., без $FeSO_4$	0,29	0,25	0,04	236	97
5% H_2O_2, 40°, 5 час. с добавкой $FeSO_4$	0,89	0,29	0,60	244	93,8

Исходя из соображений, изложенных ранее [17], всего вероятнее представить себе дальнейший окислительный распад пиранового кольца в сильно щелочной среде ($pH > 11$), идущий через стадию эндиола и дикетона:

H O / OH → OH OH → O O ↗ HOOC COOH ; ↘ OH OH

Однако, как было указано выше, есть некоторые указания на то, что при окислении перекисью водорода целлюлозы, а также метилглюкозида образуются альдегидные группы у C_2 и C_3 глюкозных остатков. Поэтому, кроме распада пиранового кольца через стадию кетонов, очень вероятен и некоторый окислительный разрыв кольца с образованием двух альдегидных групп аналогично реакции, установленной на гликолях:

$$CH_3CH(OH)-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{+2O} CH_3COCOCH_3$$
$$CH_3CH(OH)-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{+O} 2CH_3COH$$

Такое же течение реакции в незначительной мере было нами установлено при окислении метилглюкозида в медно-аммиачном растворе [19]. Образовавшиеся альдегидные и кетонные группы далее должны окислиться в карбоксильные, уроновые у C_6 и неуроновые у C_2 и C_3 и на концах цепей по C_1.

По многообразию происходящих одновременно химических реакций окислительный распад целлюлозы под влиянием перекиси водорода напоминает распад целлюлозы при окислении гипохлоритом. Химические свойства получаемых оксицеллюлоз зависят в первую очередь от pH при окислении; природа окислителя, H_2O_2 или NaClO, влияет в основном лишь на количественную характеристику свойств образующихся оксицеллюлоз. Но в некоторых отношениях намечается и качественная разница. Так, например, при окислении в кислой среде гипохлоритом в оксицеллюлозах может образоваться лишь ничтожное количество неуроновых карбоксилов; фактически при анализе их не обнаруживают. При перекисном окислении в кислой среде неуроновые карбоксилы уже четко определяются; следовательно, здесь уже с самого начала окисления идет разрыв пиранового кольца, процесс, которого при гипохлоритном окислении мы в начальных стадиях не наблюдаем.

Второе отличие касается содержания альдегидов. При окислении гипохлоритом натрия в кислой среде оксицеллюлозы содержат значительное количество альдегидных групп, в щелочной среде их ничтожно мало (кроме случаев глубокого окисления, идущих с интенсивным разрушением цепи). При окислении перекисью водорода такой резкой разницы в количестве альдегидных групп в зависимости от реакции среды не наблюдается. Для доказательства этого положения можно сравнить отношение количества альдегидных групп к карбоксильным в тех и других оксицеллюлозах.

Таблица 8

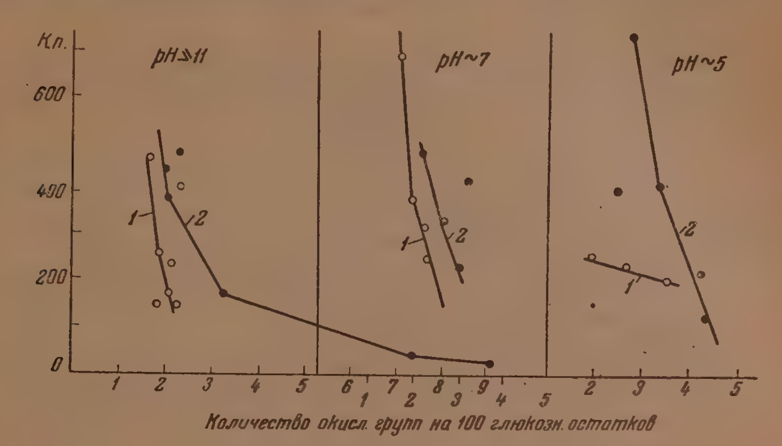
Отношение CHO/COOH в оксицеллюлозах при окислении NaClO и H_2O_2

№ препарата	Условия окисления	CHO/COOH	№ препарата	Условия окисления	CHO/COOH
	Окисление H_2O_2			Окисление NaClO	
1	В кислой среде	0,93	4	В кислой среде	1,23
2	» » »	1,20	1	» » »	1,40
9	В щелочной среде	0,75	7	» » »	1,39
10	» » »	0,64	1а	» » »	1,20
11	» » »	0,36	6	В щелочной среде	0,42
12	» » »	0,60	3	» » »	0,24
13	» » »	0,54	9	» » »	0,12
14	» » »	0,38	«б»	» » »	0,16
16	» » »	0,70	3а	» » »	0,15

Как видно из табл. 8, отношение CHO/COOH резко отличается при окислении гипохлоритом в кислой и щелочной средах (в среднем 1,30 и 0,23) и эта разница го-

раздо меньше для перекисного окисления (в среднем 1,06 и 0,73). Имеется некоторое основание связать этот факт с полученными из анализов оксицеллюлоз указаниями на присутствие в них альдегидных групп, образовавшихся при разрыве C — C-связи у C_2 и C_3.

В связи с этим следует коснуться следующей характерной особенности: если сравнить между собой препараты оксицеллюлоз гипохлоритного и перекисного окисления примерно равной степени полимеризации, то оказывается, что гипохлоритные оксицеллюлозы содержат больше окисленных функциональных групп (по сумме COOH + +карбонильные группы) (см. фигуру).



Зависимость между коэффициентом полимеризации (к. п.) и глубиной окисления: *1* — окисление H_2O_2; *2* — окисление NaClO

Отсюда вывод, что распад макромолекулы целлюлозы легче достигается при действии перекиси, чем при действии гипохлорита. Эта зависимость наблюдается в щелочной, нейтральной и кислой средах. Возможной причиной этого явления может быть более высокая температура при окислении перекисью по сравнению с окислением гипохлоритом натрия (температура соответственно 42° и 20—25°), приводящая к более интенсивному расщеплению глюкозидных связей, потерявших свою устойчивость благодаря близости окисленных функциональных групп. Более вероятно, однако, что эта разница в поведении вызвана именно разницей в содержании и характере альдегидных групп в оксицеллюлозах того и другого окисления и температурный фактор лишь усиливает это различие.

Таким образом, из сопоставления аналитических материалов вытекает, что перекисное окисление целлюлозы отличается от гипохлоритного окисления одной более выраженной окислительной реакцией, а именно, реакцией распада гликольной группировки на две альдегидные. Этот вывод основывается на бо́льшем относительном содержании альдегидных групп после перекисного окисления, на образовании неуроновых карбоксилов не только в щелочной, но и в кислой средах; на невозможности разместить все неуроновые альдегиды на концах цепей; на более легкой расщепляемости оксицеллюлоз перекисного окисления. Этот вывод основывается также на том, что расщепление перекисью водорода гликолей с образованием двух альдегидных групп было доказано на простейших гликолях, а также следует из опытов окисления метилглюкозида. Поэтому есть основания объяснить приводимые нами факты именно с точки зрения этой реакции при окислении целлюлозы перекисью водорода. Тем не менее такое объяснение не исключает возможности протекания еще и других процессов, приводящих к сходным изменениям оксицеллюлозы.

При полном отсутствии катализатора окисление целлюлозы перекисью водорода при температуре до 50° протекает крайне медленно и качественно отлично от окисления в присутствии $Fe^{\cdot\cdot}$. Окисленных групп образуется очень мало; карбоксильные группы почти исключительно относятся к уроновым. Несмотря на это, распад цепи во времени происходит. Поэтому длительное окисление перекисью водорода без катализатора приводит к снижению вязкости почти без накопления функциональных групп.

ВЫВОДЫ

1. Изучен химический состав оксицеллюлоз, полученных при окислении перекисью водорода в кислой, нейтральной и щелочной средах.

2. Показано, что химические изменения целлюлозы и падение степени полимеризации происходят при всех pH среды, но в разной степени. Наиболее интенсивно идет окисление в сильно щелочной (pH>11) и в кислой (pH<4) средах.

3. При окислении целлюлозы перекисью водорода протекают те же химические процессы, что и у простейших сахаров, а именно: первичные OH-группы окисляются до альдегидных и карбоксильных; окисление вторичных OH-групп идет с образованием кетонов и с окислением гликольной группировки у C_2— C_3 с разрывом кольца до двух альдегидных групп и далее до карбоксилов.

Введение катализатора ($Fe^{\cdot\cdot}$) ускоряет процессы окисления и преимущественно те из них, которые ведут к размыканию пиранового цикла с образованием неуроновых карбоксилов.

4. Между химическим составом и свойствами оксицеллюлоз, окисленных гипохлоритом и перекисью водорода, наблюдаются некоторые отличия. Наиболее существенной причиной этих различий является реакция распада гликольной группировки на две альдегидные; реакция, которая не установлена пока при окислении гипохлоритами.

5. Благодаря этому последнему ясно выраженному типу окисления с размыканием пиранового цикла, многообразие новых функциональных групп, возникающих в макромолекуле целлюлозы при ее окислении перекисью водорода, еще больше, чем при окислении гипохлоритом; при всех условиях pH среды будут образовываться те или иные группы, ослабляющие устойчивость глюкозидной связи в кислой и щелочной средах и вызывающие распад цепи.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
24. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Waters, Nature **158**, 380 (1946); W. A. Waters, Trans. Farad. Soc. **42**, 184 (1946); A. J. Madalia, J. M. Kolthoff, J. polym. Science **4**, 377 (1949).
2. C. A. Bunton, Nature **161**, 172 (1948); **163**, 444 (1949).
3. А. А. Культюгин и Л. Н. Соколова, Арх. биол. наук СССР **41**, 145 (1936).
4. S. Goldschmidt, S. Pauncz, Ann. **502**, 1 (1933).
5. E. J. Witzeman, J. Am. Chem. Soc. **36**, 2223 (1914); D. Otter, Rec. trav. chim. **56**, 474 (1937).
6. E. Weitz, A. Scheffer, Ber. **54**, 2327, 2342 (1921).
7. A. Th. Küchlin, Rec. trav. chim. **51**, 887 (1932); Biochem. Z. **261**, 411 (1933)
8. A. Jolles, Biochem. Z. **34**, 242 (1911).
9. H. Staudinger, Jurisch, Pap.-Fabr. **37**, 459 (1937).
10. K. S. Bhujang, G. M. Nabar, J. Scient. a. Ind. Research **8** B, 103 (1949).
11. J. F. Haskins, M. S. Hogsed, J. Org. Chem. **15**, 1264 (1950).
12. J. Reichert, Paper-Trade J. **120**, 43 (1945); H. O. Kaufmann, Paper-Trade J. **121**, 33 (1945); без автора, Chem. Engineering **57**, 112 (1950); R. Kingsbard, E. Lewis, F. Simmonds, Paper-Trade J. **126**, 48 (1948).
13. B. Meesook, C. B. Purves, Paper-Trade J. **123**, 223 (1946).
14. А. С. Салова, Ж. анал. хим. **4**, 354 (1949).
15. A. Martin, L. Smith, N. Harris, J. Res. Natl. Bur. St. **27**, 449 (1941).
16. E. Gladding, C. B. Purves, Paper-Trade J. **116**, 26 (1943).
17. Е. Д. Каверзнева В. И. Иванов и А. С. Салова. Изв. АН СССР, ОХН № 1, 187 (1952).
18. Е. Д. Каверзнева и А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН № 6, 782 (1951).
19. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. **13**, № 4, 281 (1944).
20. Е. Д. Каверзнева, ДАН **79** (1951); Изв. АН СССР. ОХН № 6 791 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

В. М. РОДИОНОВ

ХИМИЯ АЛКАЛОИДОВ, ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ И ОЧЕРЕДНЫЕ ЗАДАЧИ*

Термин алкалоиды, предложенный в 1818 г. Мейснером для сложно построенных и обладающих сильным физиологическим действием растительных оснований, быстро получил общее признание, так как в основном соответствовал требованию характеризовать новые вещества по их наиболее важному признаку. В рассматриваемом случае наиболее характерным свойством новых соединений явились их резко выраженные щелочные свойства. Изучение реакций и строения алкалоидов имело громадное значение для развития теоретической и препаративной органической химии и создало несколько новых ее разделов. Следующие примеры могут достаточно хорошо подтвердить это положение.

В самом начале XIX в. в качестве первого алкалоида из опия был выделен морфий (I):

N—CH_3, CH_2, CH_2, H, H, HO, O, OH

(I)

Изучение свойств морфия показало, что характерное фармакологическое болеутоляющее действие опия в основном обусловлено наличием в нем морфия. Тем самым впервые была получена возможность количественного исследования физиологической эффективности этого лекарственного средства. Открытие такого активного соединения, как морфий, имело весьма большое значение и вызвало много работ по исследованию других лекарственных растительных препаратов, а также и самих растений.

В 1820 г. был опубликован метод выделения хинина и цинхонина, основных активных начал другого, еще более важного медицинского препарата, применяемого при лечении малярии, а именно хинной коры. При изучении опия и хинной коры очень скоро было установлено, что эти препараты являются очень сложной смесью довольно близких по строению растительных оснований и что суммарное биологическое и лечебное действие опия и хинной коры во многом отличается от действия индивидуальных веществ морфия и хинина.

Это важное наблюдение послужило началом более глубокого исследования исходных материалов; были уточнены методы выделения и разделения составных частей (так называемых побочных алкалоидов) и было найдено, что такие сложные медицинские препараты, как опий и кора хинного дерева, содержат каждый более 25 различных индивидуальных

* Доклад на объединенной сессии Отделения химических наук АН СССР и Академии наук Узбекской ССР 25. X. 1952 г., Ташкент.

веществ, иногда со сходным, а иногда и с резко различным физиологическим действием. Общим свойством всех этих соединений явился их основной характер, способность прочного солеобразования как с минеральными, так и с органическими кислотами. Почти все выделенные из растений алкалоиды находятся в них в виде солей иногда очень характерных органических кислот: меконовая — для опийных алкалоидов (II), хинная — для оснований хинной коры (III) и др.

(II) (III)

Исследование химического состава опия и хинной коры повело к широкому исследованию растений, особенно ядовитых, на содержание в них алкалоидов. Число таких веществ начало быстро увеличиваться и в настоящее время доходит до очень большой цифры (свыше 1200 индивидуальных соединений).

Тщательное изучение свойств и строения выделенных алкалоидов оказалось особенно важным и полезным для химии гетероциклических соединений. Эта сложная область органической химии в первое время и развивалась успешно в основном на данных, получаемых при исследовании различных алкалоидов. Очень многие важные синтетические работы были вызваны первыми попытками подойти к синтезу морфия и хинина. Например, приготовление такого интересного гетероциклического соединения, как морфолин (V), явилось результатом желания подтвердить одну из первых неверных формул строения, предложенную для морфия (IV):

(IV) (V)

(Кнорр 1903 г.).

Морфолин впоследствии оказался очень ценным исходным веществом для приготовления фармакологических препаратов, а также для синтеза красящих веществ основного характера («розоловый красный» и «розоловый алый»).

Установление, что материнским веществом морфия является фенантреновое кольцо, вызвало исчерпывающее изучение свойств самого фенантрена и его производных, причем было разработано несколько их синтезов общего характера. Это дало позднее возможность разобраться в строении биологически важных стеринов, к которым относятся такие соединения, как холестерин (VI); копростерин, фитостерин, эргостерин, витамины группы Д, желчные кислоты, половые гормоны, гормоны коры надпочечников, сердечные глюкозиды и многие другие. Работы в этой области привели к синтезу многих ценных препаратов типа половых гормонов и, совсем недавно, к выяснению строения и к синтезу такого важного лекарственного препарата, как кортизон (VII) *.

* Кортизон обладает способностью облегчать страдания от ревматического артрита, ревматической лихорадки и таких острых инфекций, как пневмония, и в настоящее время является одним из наиболее изучаемых лекарственных веществ.

(VI) (VII)

Уже в самом начале, после открытия растительных оснований началась систематическая работа по приготовлению активных начал, которые могли бы заменить морфий и другие алкалоиды. Такие попытки во многих случаях оказались вполне успешными и некоторые синтезированные препараты как демерол и его аналоги, а также соединения типа 4-оксипиперидинола и особенно советский промедол *, значительно превосходящий морфий по болеутоляющему действию, смогут вытеснить морфий и пантопон, так как по предварительным исследованиям при их употреблении, повидимому, не наступает привыкания к ним. Осторожность в этом отношении необходима, так как увлечение некоторыми новыми препаратами нередко отражалось неблагоприятно при лечении. Достаточно напомнить о многих неприятных последствиях, вызванных неправильным применением одно время такого препарата, как сульфидин, и, может быть, вообще некоторых сульфамидных препаратов, часто применяемых без соответствующего врачебного совета.

Лихорадочно быстрое внедрение новых открытий очень характерно для нашего времени. Это верно, конечно, не только по отношению к лекарственным препаратам. Совершенно другое отношение к новому типично для работ прошлого века. Для сравнения можно привести два примера. В 1784 г. был взят первый патент на пудлингование, в 1818 г. были преодолены технические трудности процесса изобретением подходящего устройства пода печи и началась усиленная пропаганда целесообразности пудлингования. Однако лишь в 1849 г., т. е. 65 лет спустя после открытия способа, этот процесс нашел регулярное применение.

Аналогичный пример можно привести и из производства фармацевтических веществ. В 1860 г. был найден препаративный способ приготовления салициловой кислоты; в 1873 г. были преодолены все технологические трудности и синтез этого важного лекарственного и технически необходимого продукта был внедрен в промышленность, и все же в конце 90-х годов прошлого столетия еще можно было встретить в фармацевтической литературе указания, что некоторые производные синтетической салициловой кислоты уступают по своему качеству и физиологическому действию природным соединениям. Сейчас такое осторожное отношение резко изменилось; нередко новое изобретение за рубежом продается прежде, чем оно проверено и тщательно испытано, а новое лекарственное средство иногда находит применение даже без предварительного клинического испытания.

Изучение строения побочных опийных алкалоидов много дало для развития химии изохинолина и были разработаны синтезы многих природных алкалоидов: папаверина, наркотина, нарцеина и др. Особенно стоит отметить трудность при выяснении формулы строения самого морфия. Потребовалось почти 130 лет для точного установления сложной и легко изменяющейся молекулы этого важного алкалоида, и лишь совсем недавно был сделан, наконец, и полный синтез этого соединения, подтвердивший предложенную для него в 1935 г. формулу строения.

* Синтезирован И. Н. Назаровым (Институт органической химии АН СССР).

Неменьшее значение для развития химии гетероциклических соединений, а также медицинской химии, имело изучение строения хинина (VIII) и побочных алкалоидов, выделенных из коры хинного дерева.

(VIII)

$R = H$ в цинхонине и $R = OCH_3$ в хинине.

Пунктиром выделено хинуклидиновое кольцо.

Была создана химия двух очень важных гетероциклических систем: хинолина и хинуклидина. Оба эти соединения лежат в основе многих лекарственных препаратов. Из производных хинолина достаточно указать на плазмоцид, плазмохин, атофан и др. Ценные лекарственные средства получены и при помощи хинуклидина. Интересно приготовление последнего соединения, давшее возможность одного из самых блестящих синтезов последнего времени — синтеза оптически активного хинина, ничем не отличающегося от природного продукта.

Может быть здесь уместно высказать мнение о практической целесообразности таких блестящих синтезов, как приготовление хинина и морфия. Пока имеются легко доступные природные источники сырья для этих соединений, такие как опий и хинная кора, содержащие до 10% и выше этих алкалоидов, легко выделяемых, то вряд ли следует думать о практической целесообразности синтетического приготовления хинина и морфия. В данном случае природа работает дешевле и конкурировать с ней не имеет смысла. По-другому обстоит вопрос о синтетическом облагораживании природных препаратов. Много больших усилий было затрачено для уничтожения горького вкуса хинина с сохранением его антималярийных свойств. Это вполне было достигнуто приготовлением эйхинина и аристохина. Интересны работы по синтезу эфиров морфия и купреина, давшие такие важные препараты, как кодеин, дионин, оптохин и др. Стоит отметить, что получение кодеина из морфия было давно известно, но лишь в 20-х годах, в нашей стране, был найден лучший синтез этого алкалоида.

Первоначальные попытки синтеза хинина, строение которого было совершенно не установлено, привели к промышленности синтетических красящих веществ, а старание получить этот препарат другим путем положило начало приготовлению пиразолоновых производных, получивших громадное значение для фармакологической химии (антипирин, пирамидон, анальгин и др.), а также для приготовления желтых и красных прочных красящих веществ.

Приведенных примеров достаточно, чтобы показать, какое влияние оказало изучение этих двух важнейших алкалоидов на развитие препаративной органической химии, тесно связанной с синтезом медицинских препаратов, но стоит упомянуть и еще об одном алкалоиде, а именно о кокаине (IX):

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH \cdot COOCH_3 \\ | & | & | \\ | & N \cdot CH_3 & CHOCOC_6H_5 \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

(IX)

Исследование строения и свойств этого высокоценимого индейцами Перу препарата послужило основой для создания анестетических веществ, синтетических заменителей кокаина, обладающих его высокими качествами при отсутствии его вредного влияния на нервную систему. Было найдено, что для проявления местного анестезирующего действия в молекуле одновременно должны находиться замещенная аминогруппа и ацилированная, чаще всего бензоилированная оксигруппа. К числу таких важных препаратов надо отнести анестезин, новокаин, алипин, стоваин, долантин, нафтокаин и многие другие препараты. Одновременно установлены особенности молекулы, обладающей мидриатическим (зрачокрасширяющим) и антиспазмодическим действием [атропин (X), гоматропин, эймидрин и др.). Гоматропин представляет собой эфир миндальной кислоты тропина; эймидрин — четвертичный метонитрат атропина:

$$\begin{array}{lllll} CH_2 - & CH - & CH_2 & & \\ | & | & | & & \\ | & NCH_3 & CH - OOC - & CH - & C_6H_5 \\ | & | & | & | & \\ CH_2 - & CH - & CH_2 & CH_2OH & \end{array}$$

(X)

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ | & NCH_3 & CH \cdot OH \\ | & | & | \\ CH - & CH - & CH_2 \end{array}$$

Тропин

Вопросы о природе алкалоидов, о функциональном значении их для жизни растений дали богатый материал как для химических работ, так и для ботанико-физиологических изысканий. Особенно интересны работы в области фитохимического синтеза, показавшего, что многие сложнейшие гетероциклические системы могут быть синтезированы в условиях, близких к природным, при обыкновенной температуре и давлении, пользуясь лишь изменением pH среды. Многие очень важные соединения были приготовлены этим путем. Достаточно указать на такие интересные и важные вещества, как тропинон (XI), исходное вещество для синтеза тропиновых производных, или лобеланин (XII) (стимулирующее средство) и многие другие:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ | & NCH_3 & CO \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{llll} CH_2 - & CH - & CH_2 - & COC_6H_5 \\ | & | & & \\ CH_2 & NCH_3 & & \\ | & | & & \\ CH_2 - & CH - & CH_2 - & COC_6H_5 \end{array}$$

(XI) (XII)

Из сказанного ясно, какое влияние имело на развитие органической химии изучение химии алкалоидов, влияние, не потерявшее своего значения и до сих пор; и сейчас во многих странах идет усиленное изучение новых алкалоидоносных растений с целью выделения из них биологически активных начал. Здесь необходимо отметить, что наша страна принимает очень деятельное участие в этой работе и труды наших исследователей внесли большой вклад в данный раздел органической химии, а богатство нашей флоры обещает много дальнейших успехов в этом отношении*.

Из приведенного выше краткого очерка видно, что в результате работ по химии алкалоидов получен большой материал, давший очень много нужного и полезного как для развития теоретической органической химии, так и для создания ценных фармацевтических веществ. Однако мно-

* Работы наших исследователей в области химии алкалоидов очень обширны и разнообразны и должны быть разобраны в специальной статье.

где большие вопросы остаются еще неразрешенными. До сих пор еще не имеется общепринятого мнения о функциональном значении алкалоидов для растения. Для выяснения этого важного вопроса потребуется большая углубленная совместная работа химиков и ботаников-физиологов. Необходимо продолжить начатые пока очень небольшие попытки изучения наличия алкалоидов в различные вегетационные периоды жизни растения.

Помимо теоретического значения эти исследования могут иметь и практический результат: будет установлено, в какое время важнейший алкалоид может быть выделен с наибольшим выходом и из какой части растения. Очень важна работа по фитохимическому синтезу алкалоидов или вообще гетероциклических систем, так как это может дать ключ к пониманию путей синтеза этих сложных веществ в живом организме.

Громадное число выделенных алкалоидов еще недостаточно исследовано с химической и биологической точек зрения. Строение многих давно уже применяемых в медицине препаратов не выяснено окончательно. Многие из этих веществ не изучены всестороннее с фармакологической стороны. Очень ценный медицинский препарат для лечения одного болезненного состояния может оказаться вредным в другом отношении. Нередки случаи опрометчивого применения новых средств. Часто недостаточно хорошо проведено изучение биологического действия суммы активных начал растения. Если в конце XVIII в. считали характерным для растения наличие растительных кислот и были сделаны большие успехи по их выделению, то начиная с XIX в. обращается значительно меньше внимания на кислотный состав алкалоидоносных растений и в лучшем случае при изучении состава этих растений выделяются растительные кислоты, делается их элементарный анализ, изредка синтез, и этим все заканчивается. Необходимо изучение кислотного состава и с биологической стороны. Трудно думать, чтобы эти вещества были безразличны для жизни растения и для живого организма. Вполне возможно, что они окажутся важными и с биологической и даже с фармакологической точек зрения. Достаточно вспомнить, что такие кислоты, как никотиновая, пантотеновая, парааминобензойная, аскорбиновая и даже некоторые кислоты алифатического ряда, оказались соединениями витаминного характера. Не надо забывать, что многие разделы химии сильно переплетаются между собой. И если бы в химическую науку не были введены новые термины — витамины и антибиотики, — то такие соединения, как витамины группы B, B_1, B_2 и B_6 и такие антибиотики, как пенициллин, стрептомицин и даже хлормицетин, были бы включены в группы алкалоидов.

Витамины:

```
N  = C·NH2·HCl    HC = C·CH2 — CH2OH
|    |              /      |
CH3C   C — CH2 — N         |
||     ||         \\       |
N  —  CH          Cl  CH—S
```

Витамин B_1

```
              CH2(CHOH)3 — CH2OH
              |
              N   N
CH3 \  /\  /\  /\ CO
     ||   ||   |
CH3 /  \/  \/  \/ NH
           N   CO
```

Витамин B_2 (рибофлавин)

```
              CH2OH
              |
     HO \  /  \\
         ||     — CH2OH
   CH3 /  \\  /
           N
```

Витамин B_6 (пиридоксин, адермин)

Антибиотики:

```
              S
            /   \
(CH3)2 C     CH — CH — NHCOR
       |     |     |
       CH—N  —     CO
       |
       CO2Na
```

Пенициллин

```
         H   NH·COCHCl2
         |   |
O2N—C6H4—C — C — CH2OH
         |   |
         HO  H
```

Хлормицетин (хлорамфеникол)

Для исследователей нашей страны, разрабатывающих вопросы химии алкалоидов, имеется наличие очень многих незаконченных, а иногда даже и не начатых проблем. Далее, не завершено исследование алкалоидоносных растений наших среднеазиатских республик. То же самое следует сказать и про наши центральные области; в качестве примера можно указать, что до сих пор плохо исследованы растения типа чистотела, чемерицы и многие другие, характерные для средней полосы Европейской России. Громадное богатство растений Дальнего Востока, Уссурийского края тоже ждет своей очереди и пока что почти не затронуто.

Возможность постановки и разрешения таких трудных проблем все время увеличивается, ибо с каждым годом самые отдаленные местности нашей родины обогащаются и высшими школами, и научно-исследовательскими институтами.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. В. ТАЛАЛАЕВА и К. А. КОЧЕШКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ФЛУОРЕНИЛЛИТИЙ. ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНИД ЛИТИЯ

Разработанный нами [1] метод получения кристаллическко этиллития и, следовательно, чистых его растворов, не содержащих посторонних примесей, позволил широко использовать его для получения кристаллических ароматических литийорганических соединений [2] или жирноароматических соединений [3] путем обмена «металл — металл» или «металл — галоид» с сурьмяноорганическими, висмуторганическими, галоидорганическими соединениями и т. п.

В настоящей работе для получения кристаллических флуорениллития и ацетиленида лития была использована обменная реакция «водород-металл» (реакция Шорыгина) [7]:

$$\underset{CH_2}{C_{13}H_8} + C_2H_5Li \rightarrow \underset{CHLi}{C_{13}H_8} + C_2H_6$$

Металлирование флуорена этиллитием (среда бензол, лигроин) было описано ранее и не привело к выделению индивидуального флуорениллития; авторы [4] не дали ни выхода, ни анализа вещества. Также без выделения кристаллического вещества описана [5] реакция этиллития в эфирном растворе (идущая быстро) или в ксилоле [6] (18 час., выход 80%). Поэтому, проводя систематическую работу по изучению кристаллических литийорганических соединений, мы сочли необходимым получить и индивидуальный флуорениллитий (один из представителей группы соединений — циклопентадиен, флуорен [7]). Еще менее известны изолированные представители ацетиленового ряда. Образование фенилацетиленида лития в эфирном растворе из фенилацетилена и н. бутиллития (соответственно фениллития) было доказано косвенно по образованию фенилпропиоловой кислоты. В настоящей работе мы получили и описали свойства кристаллического фенилацетиленида лития

$$C_6H_5 \cdot C \equiv CH + C_2H_5Li \rightarrow C_6H_5 \cdot C \equiv CLi + C_2H_6.$$

Все операции по получению кристаллических флуорениллития и фенилацетиленида лития велись в приборах и в условиях, описанных ранее [1, 2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Флуорениллитий

В прибор, описанный ранее [2], помещают 1,15 г (1 мол.) этиллития в 30 мл бензола и прибавляют раствор 5,5 г (1 мол. плюс избыток 0,2 г) флуорена в 15 мл горячего бензола. Тотчас же по сливании растворов наблюдается появление оранжевой окраски и выделение этана. Реакция протекает самопроизвольно при комнатной температуре (23—24°) в течение 7 час. (равномерное выделение газа). Выделяются оранжевые кристаллы флуорениллития. Для завершения реакции смесь нагревают до 75—78° в течение $3^1/_2$ час. до прекращения выделения этана. Теплый раствор фильтруют под азотом. Осадок промывают на фильтре один раз бензолом и три раза сухим пентаном, сушат в токе азота (в приборе, описанном в [2]), запаивают в ампулы. Выход количественный.

Найдено %: Li 3,88; 3,82

$C_{13}H_9Li$. Вычислено %: Li 4,03

Кристаллический флуорениллитий — желтое с небольшим оранжевым оттенком вещество, растворимое в эфире, плохо растворимое в бензоле, гексане. Оно неплавко на воздухе не воспламеняется, но быстро подвергается распаду (обесцвечиванию).

Запаянное в ампулы под сухим чистым азотом сохраняется без изменений, по крайней мере в течение года. Дает интенсивную пробу с кетоном Михлера (удобнее брать эфирные растворы флуорениллития).

Фенилацетиленид лития

В прибор (ранее описанный в [2]) помещают 0,49 г (1 мол.) этиллития в 13 мл бензола. Присоединяют к прибору капельную воронку и при встряхивании через капельную воронку прибавляют постепенно 1,5 г фенилацетилена (1 мол.) в 15 мл бензола. Происходит энергичная реакция с разогреванием, выделением этана и выпадением белого осадка фенилацетиленида лития. Реакция быстро заканчивается. Прибор оставляют до следующего дня, затем осадок отфильтровывают под давлением азота. Фильтрование надо производить на широком пористом стеклянном фильтре, так как иначе оно идет очень медленно. Осадок промывают 3 раза пентаном, сушат при 35—45° в течение 1 часа в токе азота, запаивают в ампулы, анализируют. Выход количественный.

Найдено %: Li 6,40; 6,41

C_8H_5Li. Вычислено %: Li 6,43

Кристаллический фенилацетиленид лития — белое неплавкое вещество; на воздухе не воспламеняется, но быстро разлагается. Растворим в эфире, плохо растворим в бензоле или гексане. С водой и спиртом энергично реагирует. Дает цветную пробу с кетоном Михлера.

ВЫВОДЫ

1. Синтезирован по обменной реакции «водород — металл» (реакция Шорыгина) кристаллический флуорениллитий при действии на флуорен этиллития.

2. Синтезирован по той же реакции из фенилацетилена и этиллития кристаллический фенилацетиленид лития.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
10. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, ДАН 77, 621 (1951).
2. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 126 (1953).
3. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 289 (1953).
4. W. Schlenk, E. Bergmann, Ann. 463, 192 (1928); O. Blum-Bergmann, Ann. 484, 36 (1930).
5. K. Ziegler, L. Jakob, Ann. 511, 45 (1934).
6. H. Miller, G. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 57, 766 (1935).
7. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд. АН СССР, М.— Л., 1949, 67 стр.



АКАДЕМИК ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ КИСТЯКОВСКИЙ

19 октября 1952 г. после тяжелой болезни на 88 году жизни скончался академик Владимир Александрович Кистяковский, один из основоположников современной физической химии, выдающийся ученый, обогативший химическую науку многими оригинальными и глубокими трудами и воспитавший ряд поколений работников науки и техники.

Начало научной деятельности В. А. Кистяковского почти совпадает с моментом зарождения теории электролитической диссоциации. Дальнейшая научная деятельность Владимира Александровича исключительно много дала для развития и улучшения нескольких весьма важных областей физической химии и, в особенности, электрохимии.

В. А. Кистяковский дал оригинальную теоретическую разработку вопроса о химических превращениях в растворах, установил закономерности для капиллярного подъема жидкостей при температуре их кипения. Исследования Владимира Александровича по комплексным катионам, методам определения электродных потенциалов, явлениям пассивности и коррозии металлов, в области коллоидной химии, фотохимии, стехиометрии, его формулы для скрытой теплоты испарения и для зависимости упругости пара от давления вблизи температуры кипения и другие его работы навсегда останутся ценнейшим вкладом в сокровищницу науки.

Начатая В. А. Кистяковским в 1909 г. разработка фильмовой (пленочной) теории пассивности металлов привела его в 1925 г. к созданию оригинальной фильмовой теории коррозии металлов, которая показала себя как надежное средство познания существа сложных явлений коррозии металлов и сделала ясными пути дальнейших исследований в этой области.

В основе фильмовой теории В. А. Кистяковского лежит гипотеза, что поверхность металла на воздухе, содержащем влагу, покрыта пленкой (фильмом). Строение этой пленки различно для различных металлов, начиная от молекулярного адсорбционного слоя и кончая слоем окислов для легко окисляющихся металлов. Переход металла от пассивного состояния (сплошная пленка окислов на металле) к активному связан с появлением пор в пленке и не обусловлен обязательно полным удалением окисной пленки с поверхности металла.

Коррозия металла во влажном воздухе и растворах электролитов (если в условиях протекания процесса существование окислов возможно) происходит по преимуществу за счет местных токов между участками окисной пленки и включениями на поверхности металла и самим металлом. Деполяризаторами для местных токов служит кислород и углекислота.

Глубоко диалектически рассматривается В. А. Кистяковским процесс ржавления железа как сложный процесс, при протекании которого местные токи разрушают пленку, образуя в ней поры. Молекулярные силы также освобождают поверхность металла от пленки, отрывая аморфную пленку процессом ее кристаллизации. С другой стороны, электрические силы (за счет процесса n Fe $+ m\overline{\text{OH}} \rightarrow \text{Fe}_n(\text{OH})_m + m\text{E}$) снова создают пленку на оголенных местах. Процесс совершается непрерывно и сводится к отрыву пленки и ее кристаллизации и к разъеданию железа на анодах местных токов. В результате все эти процессы приводят к накоплению ржавчины.

Дальнейшее развитие науки, оснащаемой новыми и все более и более совершенствуемыми методами исследования, не опровергает фильмовую теорию коррозии металлов В. А. Кистяковского, а, наоборот, подкрепляет и стимулирует ее дальнейшее развитие и углубление.

Исследования В. А. Кистяковского всегда были посвящены теоретическому и экспериментальному изучению вопросов, имеющих большое значение для народного хозяйства СССР. Владимиром Александровичем за более чем шестьдесят лет его научной деятельности было опубликовано свыше ста двадцати работ крупнейшего научного значения.

В 1916 г. В. А. Кистяковский выпустил первый в России, насыщенный новыми идеями и оригинальными методами учебник «Электрохимия». В 1926 г. вышел из печати оригинальный учебник В. А. Кистяковского «Прикладная физическая химия».

Научные заслуги В. А. Кистяковского были отмечены избранием его в 1925 г. в члены-корреспонденты, а в 1929 г — в действительные члены Академии наук СССР.

В основанных им Коллоидо-электрохимической лаборатории и Коллоидо-электрохимическом институте Академии наук СССР (директором которого В. А. Кистяковский был по 1939 г.). Владимир Александрович проводил вместе со своими учениками и сотрудниками обширные исследования по вопросам коррозии металлов и электрокристаллизации. После преобразования Коллоидо-электрохимического института в Институт физической химии Владимир Александрович до своей кончины заведывал Коллоидо-электрохимической лабораторией Института физической химии Академии наук СССР, осуществляя руководство научной работой в области исследования пассивирующих пленок на металлах и мотоэлектрических явлений изменений потенциалов электродов, обусловленных движением их в растворах электролитов.

Педагогическая деятельность Владимира Александровича Кистяковского началась в 1897 г., когда он начал читать впервые в России в Петербургском университете курсы лекций по электрохимии и фотохимии. В бытность его в Петербугрском политехническом институте В. А. Кистяковский создал первую в России большую лабораторию физической химии и электрохимии.

За время своей педагогической деятельности (1897—1934 гг.) Владимир Александрович воспитал многие сотни металлургов и химиков, сообщив им знания по физической химии, электрохимии, термодинамкие, неорганической химии.

В 1934—1939 гг. В. А. Кистяковский был членом Московского Совета рабоче-крестьянских и красноармейских депутатов.

Правительство СССР высоко оценило заслуги В. А. Кистяковского в области науки, наградив его двумя орденами Ленина.

Владимир Александрович Кистяковский ученый-патриот, преданный сын Родины, всей своей более чем шестидесятилетней научной деятельностью и почти сорокалетней плодотворной работой в области подготовки кадров деятелей науки и инженеров — показал пример самоотверженного и плодотворного служения науке и Родине.

Светлый образ В. А. Кистяковского будет жить в сердцах всех знавших его до конца их дней. Научные идеи Владимира Александровича Кистяковского еще долго будут способствовать дальнейшему развитию физико-химической науки, а его имя навсегда сохранится в истории отечественной химии.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1953, № 2

ХРОНИКА

ПРИСУЖДЕНИЕ ПРЕМИЙ ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА ПО КОНКУРСУ 1952 г.

Президиум Академии наук СССР присудил премии имени Д. И. Менделеева по конкурсу 1952 г. за следующие работы: премия 20 000 руб. члену-корреспонденту Академии наук СССР Г. В. Акимову, кандидату химических наук Е. Н. Палеолог и кандидату технических наук Г. Б. Кларк за цикл работ по электрохимии защитных пленок на металлах.

Премии по 10 000 каждая:

Доктору физико-математических наук Г. С. Жданову и кандидату химических наук З. В. Звонковой за работу «Кристаллохимия роданидов металлов».

Доктору физико-математических наук А. Б. Налбандяну и кандидату физико-математических наук В. В. Воеводскому за работу «Механизм окисления и горения водорода».

Доктору химических наук А. М. Рубинштейну за работы «Физическая структура и свойства катализаторов органических реакций».

Работы члена-корреспондента Академии наук СССР Г. В. Акимова с сотрудниками по электрохимии защитных пленок на металлах имеют большое научное и практическое значение. Весьма важный для теории коррозии металлов вопрос о характере окисных пленок в работах Г. В. Акимова исследуется с новых исходных позиций. Большое влияние поверхностных окисных пленок на скорость коррозии металлов известно давно. Это явление впервые исследовано и описано М. В. Ломоносовым в его исследованиях о действии азотной кислоты на железо. Плодотворная работа покойных академика В. А. Кистяковского и профессора Н. Д. Данкова в области защитных пленок, создание фильмовой теории коррозии,— явились важным этапом в изучении и оценке значения окисных пленок на коррозионное поведение металлов.

В исследованиях, представленных на конкурс, выполненных совместно с Г. Б Кларк и Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов развил идею об электрохимической неоднородности защитных пленок, экспериментально доказал эту гипотезу и выявил много важных фактов, ценных в научном и практическом отношениях.

Исследования проведены тонкими электрохимическими методами; во многих случаях применялись оригинальные приборы, сконструированные Г. В. Акимовым и его сотрудниками.

В работе «Введение в электрохимию защитных пленок», опубликованной в журнале «Успехи химии» (том 16, вып. 3, стр. 353, 1947), Г. В. Акимов опроверг представления В. Мюллера о том, что окисная пленка на металле представляет собой обычную микрогальваническую систему. Он вскрыл принципиальные ошибки Мюллера, заключавшиеся в том, что Мюллер учитывал только омическое сопротивление системы и совершенно игнорировал поляризацию.

Базируясь на результате экспериментальных исследований, проведенных совместно с Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов развил представление об электрохимическом строении защитных пленок и наличии на них участков трех родов — катодных, анодных и электрохимически нейтральных. Этими работами был открыт новый раздел коррозионной науки — электрохимия защитных пленок.

Из последующих работ Г. В. Акимова и его сотрудников большой научный интерес представляет исследование, выполненное им совместно с Е. Н. Палеолог по изучению электрохимической структуры защитных пленок на металлах (Оборонгиз, 1950 г.). Эти экспериментальные исследования подтвердили теоретические соображения, высказанные Г. В. Акимовым. Попутно авторами был разработан простой метод определения электрохимически активных участков защитной пленки. Использовав принцип катодной поляризации образцов в растворе, содержащем специальный индикатор, они наглядно показали, что фосфатная пленка на железе может быть разделена на катодные, анодные и инертные участки. Эта работа, помимо научного, представляет и большой практический интерес.

В дальнейших работах Г. В. Акимова и Е. Н. Палеолог (Труды Ин-та физической химии АН СССР, 1951 г. Сборник № 1), посвященных изучению окисных пленок на алюминии — электрохимическое поведение алюминия в присутствии различных анионов

и исследование электродных потенциалов его, выявлен ряд закономерностей в этой области.

Авторы широко использовали метод построения поляризационных диаграмм, что дало им возможность выявить ряд интересных явлений. Они обнаружили, что алюминий с малопроводящей окисной пленкой представляет собой в растворе микрогальваническую систему и что природа аниона раствора может оказать существенное влияние лишь на анодный процесс. Было обнаружено, что в присутствии ионов SO_4^{--} и NO_3^- алюминий анодно поляризуется очень сильно, в то время как в присутствии ионов галогенов анодная поляризация алюминия очень невелика.

Если учесть современное значение алюминия в авиации и вытекающую отсюда исключительную важность работ по изучению причин и механизма развития коррозионных повреждений алюминия, то становится ясной большая практическая ценность этих работ.

Важное практическое значение имеет также обстоятельная работа Г. В. Кларк и Г. В. Акимова «Исследование защитных пленок на металлах методом электропроводности» (Изд. АН СССР, 1952). Значение обширного экспериментального материала, полученного путем применения разработанного ими прибора для измерения сопротивления поверхностных слоев на металлах, далеко выходит за пределы проверки этого прибора. Он представляет собой самостоятельный интерес в отношении определения электрических свойств различных пленок на разных металлах. Здесь впервые дается широкая характеристика физико-химических свойств различных пленок почти на всех (кроме щелочных) металлах.

Следует отметить, что среди ряда закономерностей, вскрытых Г. В. Акимовым и его сотрудниками и экспериментально подтвержденных, была выявлена и связь между положением металла в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, и электрическими свойствами пленок, и, в частности, влиянием пленки на электродные потенциалы металлов.

В работе Г. С. Жданова и З. В. Звонковой «Кристаллохимия роданидов металлов» обобщен большой экспериментальный материал, полученный в результате рентгеноструктурного исследования простых и комплексных роданидов металлов и систематизированы данные по их химическому строению на основании типа химический связи.

Изложен ряд новых фактов, открытых в области химического строения: 1) родано-группы; 2) ионных кристаллов роданидов металлов; 3) молекулярных роданистых соединений; 4) роданистых соединений с водородной связью; 5) комплексных роданидов ряда переходных металлов, а также металлов II группы периодической системы, образующих наиболее распространенную 4 и 6 координацию вокруг металла-комплексообразователя.

На основании анализа и сопоставления кристаллических структур различных роданидов металлов, а также структур роданидов, цианидов и галогенидов металлов, авторами установлен ряд кристаллохимических закономерностей, имеющих общее значение для кристаллохимии простых и комплексных неорганических соединений.

Многолетняя целеустремленная работа авторов представляет собой значительный вклад не только в кристаллохимию, но и в химию комплексных соединений.

В монографии А. Б. Налбандян и В. В. Воеводского «Механизм окисления и горения водорода» изложены основные представления современной теории разветвленных цепных реакций, и на примере реакции окисления водорода описаны методы применения этой теории к конкретным задачам — построению и обоснованию механизма реакции, нахождению границ области воспламенения, анализу вопроса о гетерогенном обрыве цепей и т. д. Весь фактический материал разбирается на основе этих теоретических представлений. Выводятся формулы для зависимости положения пределов воспламенения от обработки стенок сосуда, состава смеси, инертных и химических активных примесей, действия света и прибавок свободных атомов.

Приведен анализ явлений, происходящих при горении смеси внутри полуострова воспламенения (кинетика нестационарного процесса, период индукции, резкого повышения концентрации активных частиц в зоне реакции). Рассмотрен вопрос о медленной реакции окисления водорода и о переходе ее во взрыв при давлениях, близких к атмосферному. Показана и объяснена зависимость характера реакции и воспламенения от обработки стенок сосуда. В частности показано, что если в чистых сосудах, в которых скорость очень велика, взрыв имеет тепловую природу, то в сосудах, обработанных солями, в которых скорость в 100—1000 раз меньше, взрыв имеет цепную природу. Все рассмотренные в книге экспериментальные данные находятся в количественном согласии с теоретическими расчетами. Это позволило определить с большой точностью значения констант скоростей всех элементарных процессов, входящих в механизм окисления водорода. Пользуясь этими величинами, можно рассчитать заранее кинетику процесса окисления водорода в весьма широких пределах давлений, температур, в сосудах различной формы и размеров, сделанных из различных материалов, т. е. управлять процессом окисления.

В целом работа содержит большой экспериментальный материал, полученный авторами, и представляет обстоятельное рассмотрение и анализ всей совокупности сложных факторов, характерных для разветвляющихся цепных реакций. Работа является крупным вкладом в учение о кинетике и механизме химических реакций.

В работе А. М. Рубинштейна «Физическая структура и свойства катализаторов

органических реакций» приведен обширный материал. Автором изучалась связь между рентгеновской структурой катализаторов и их каталитической активностью, причем рентгенографически устанавливалась дисперсность образца или параметры решетки кристалла, реже обе эти характеристики одновременно. В отдельных случаях изучался также фазовый состав. Большая часть данных относится к процессам гидрогенизации и дегидрогенизации органических соединений на металлах (никель, кобальт, платина, палладий).

Группа работ посвящена дегидратации и дегидрированию спиртов на окиси магния, двуокиси титана и окиси алюминия. Несколько особняком стоят данные по кетонизации кислот на карбонатах кальция и бария.

Работы ведутся автором свыше 15 лет. Наиболее систематично изучалась связь рентгеновской дисперсности с каталитической активностью, причем в ряде случаев отмечалось наличие оптимумов по размерам микрокристаллика, образующего зерно, и влияние межатомных расстояний в катализаторах на активность и избирательность их действия в реакциях органических соединений.

Работы посвящены актуальному вопросу и связаны с тематикой ведущей школы советского органического катализа, возглавляемой академиком Н. Д. Зелинским. А. М. Рубинштейну и его сотрудникам принадлежит значительная часть работ, выполненных по рентгеноструктурному анализу катализаторов в Советском Союзе.

ОТ КОМИССИИ ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНОГО НАСЛЕДИЯ И ИЗДАНИЮ ТРУДОВ А. М. БУТЛЕРОВА

Комиссия по разработке научного наследия и изданию трудов А. М. Бутлерова при Отделении химических наук Академии наук СССР обращается ко всем организациям и лицам с просьбой сообщить Комиссии о находящихся в их распоряжении материалах, относящихся к жизни и деятельности академика А. М. Бутлерова, а также о его письмах к С. Т. Аксакову, П. П. Алексееву, А. И. Базарову, Ф. Ф. Бейльштейну, Н. Н. Бекетову, П. Д. Боборыкину, И. А. Больцани, А. Крум-Брауну, Э. Вроблевскому, А. Бюрцу, Н. А. Головкинскому, Г. Г. Густавсону, А. Я. Данилевскому, А. М. и К. М. Зайцевым, Н. Н. Зинину, И. А. Каблукову, М. Я. Киттары, К. К. Клаусу, М. А. Ковалевскому, Д. П. Коновалову, Н. И. Лаврову, Ю. В. Лермонтовой, М. Д. Львову, В. В. Марковникову, Д. И. Менделееву, Н. В. Насонову, Ф. В. Овсянникову, А. Н. Попову, И. М. Сеченову, А. В. Советову, А. С. Фаминцыну, Ф. М. Флавицкому, А. И. Ходневу, Л. Н. Шишкову, К. Шорлеммеру, А. П. Эльтекову, Э. Эрленмейеру, А. И. Якобию и к другим лицам.

Все сообщения просим направлять в адрес Комиссии (Москва, Б. Калужская, 31, ОХН АН СССР).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

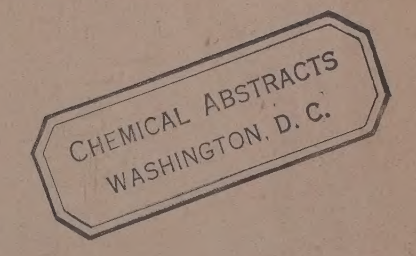
ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА



АКАДЕМИК ИЛЬЯ ИЛЬИЧ ЧЕРНЯЕВ



УКАЗ ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР

О награждении академика ЧЕРНЯЕВА И. И. орденом Ленина

За выдающиеся заслуги в области науки, в связи с шестидесятилетием со дня рождения, наградить академика ЧЕРНЯЕВА Илью Ильича орденом Ленина.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ
ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР *Н. ШВЕРНИК*

СЕКРЕТАРЬ
ПРЕЗИДИУМА ВЕРХОВНОГО СОВЕТА СССР *А. ГОРКИН*

Москва, Кремль, 23 января 1953 г.

Дорогой Илья Ильич!

В день Вашего славного шестидесятилетия и тридцатипятилетия Вашей научной, педагогической и общественной деятельности Отделение химических наук Академии наук СССР и редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» шлют Вам самый сердечный привет и пожелание многих лет дальнейшей творческой работы.

Мы приветствуем Вас, как одного из ярких, талантливых представителей передовой химической науки. Ваше имя, связанное с развитием химии комплексных соединений, стало широко известно не только в пределах нашего Союза, но и далеко за его рубежом. Ваша плодотворная научная деятельность в области химии платиновых металлов сыграла огромную роль в развитии отечественной промышленности благородных металлов. Методы аффинажа платины, по которым работают советские аффинажные заводы, связаны с Вашим именем. Глубокий интерес, который Вы постоянно проявляете к запросам отечественной платиновой промышленности, Ваше личное участие в работе заводов, Ваше постоянное стремление применять достижения науки в производстве поставили Вас в первый ряд советских ученых-патриотов.

Глубокие исследования реакций обмена во внутренней сфере комплексных соединений платины привели Вас к установлению принципиально важной закономерности трансвлияния, названной Вашим именем. Эта закономерность, позволяющая предвидеть направление реакций в комплексных соединениях, явилась той плодотворной идеей в научной работе, вокруг которой объединилась созданная Вами обширная школа исследователей в этой области химии.

В день Вашего славного юбилея приветствуем Вас, дорогой Илья Ильич, также и как руководителя одного из ведущих институтов Академии наук СССР — Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова.

Правительство высоко оценило Ваши заслуги перед Родиной, наградив Вас двумя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и удостоив Вас Сталинскими премиями.

Приветствуя и поздравляя Вас со славной юбилейной датой, Отделение химических наук АН СССР и редколлегия журнала желают Вам на долгие годы здоровья, сил, присущего Вам оптимизма и бодрости и продолжения Вашей замечательной плодотворной деятельности на благо и процветание нашей дорогой Родины.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР

РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА